



JPW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80326

Kunihiko KODAMA

Appln. No.: 10/806,451

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: March 23, 2004

For: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST
PATTERN USING THE SAME

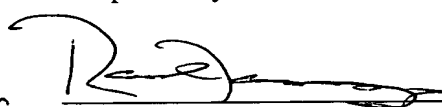
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,


for Mark Boland
Registration No. 32,197

REG. NO.
47,125

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-081260

Date: MAY 25 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日

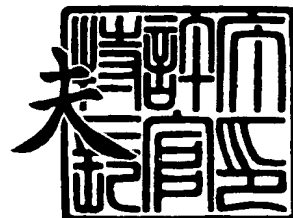
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 8 1 2 6 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 1 2 6 0]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P043716

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 児玉 邦彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108589

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 市川 利光

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

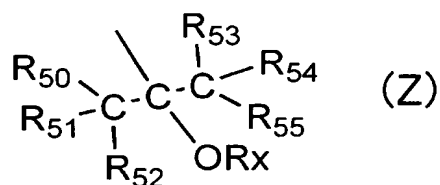
【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液への溶解度を増大させる基を有するフッ素原子含有樹脂、及び (B) カチオン部に水酸基を有し、活性光線又は放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の樹脂が、さらに下記一般式 (Z) で表される基を有する繰り返し単位を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 1】



一般式 (Z) 中、

R₅₀～R₅₅は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R₅₀～R₅₅の内、少なくとも 1 つは、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_x は水素原子または有機基を表す。

【請求項 3】 (A) 成分の樹脂が、更に、酸分解性基でカルボキシル基を保護した基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられ

るポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。

更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。

このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠

紫外光の照射で酸を発生する化合物（光酸発生剤）を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】

しかしながら、ArFエキシマレーザー光（193nm）を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】

この問題に対し、ポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】

しかしながら、F2エキシマレーザー光（157nm）に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子（パーフルオロ構造）を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが非特許文献1（Proc. SPIE. Vol. 3678. 13頁（1999））にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が非特許文献2（Proc. SPIE. Vol. 3999. 330頁（2000））、非特許文献3（同357頁（2000））、非特許文献4（同365頁（2000））、特許文献1（WO-00/17712号）等に提案されるに至っている。

但しこれらフッ素樹脂を有するレジストは、パーフルオロ構造に由来する特異な撥水、撥油特性の為、塗布性（塗布面の均一性）の改良、及び現像欠陥の抑制が望まれていた。

また、特許文献2（特開2001-66779号公報）には、フェノール系樹脂を含有するレジスト組成物において、水酸基を有するスルホニウム塩を含有させ、現像欠陥やラインエッジラフネスの向上が試みられている。

【0008】

また、従来酸発生剤として用いられているトリフェニルスルホニウムトリフレ

ートやトリフェニルスルホニウムノナフロブタンスルホネートは、現像液に溶解しない為、撥水性のフッ素樹脂と合わせて用いると表面難溶化により感度が低下したり、現像欠陥が生じやすいといった問題があった。

【0009】

【非特許文献1】

国際光工学会紀要 (Proc.SPIE.) Vol.3678. 13頁. (1999)

【非特許文献2】

国際光工学会紀要 (Proc.SPIE.) Vol.3999. 330頁. (2000)

【非特許文献3】

国際光工学会紀要 (Proc.SPIE.) Vol.3999. 357頁. (2000)

【非特許文献4】

国際光工学会紀要 (Proc.SPIE.) Vol.3999. 365頁. (2000)

【特許文献1】

WO-00/17712号パンフレット

【特許文献2】

特開2001-66779号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、撥水性のフッ素樹脂と合わせて用ても良好な感度を示し、かつ現像欠陥を生じにくいポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

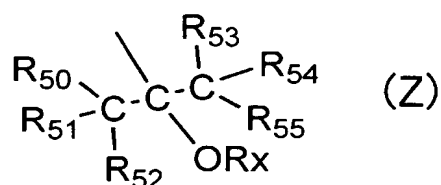
【0012】

(1) (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液への溶解度を増大させる基を有するフッ素原子含有樹脂、及び (B) カチオン部に水酸基を有し、活性光線又は放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【0013】

(2) (A) 成分の樹脂が、下記一般式 (Z) で表される基を有する繰り返し単位を有する樹脂であることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【化2】



一般式 (Z) 中、 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ の内、少なくとも 1 つは、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_x は水素原子または有機基を表す。

【0014】

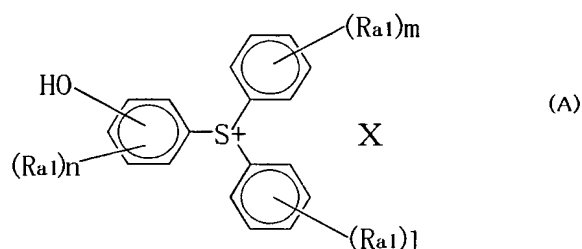
(3) (A) 成分の樹脂が、更に、酸分解性基でカルボキシル基を保護した基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする (1) 又は (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

(4) (A) 成分の樹脂が、重量平均分子量が 1000～200000 であり、且つ分子量 1000 以下の成分の含有量が 10 質量% 以下であることを特徴とする (1)～(3) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5) (B) 成分のスルホニウム塩化合物が、下記一般式 (A) で表されることを特徴とする (1)～(4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化 3】



一般式 (A) に於いて、 Ra_1 は、複数の場合に互いに同じでも異なってもよく、水酸基、ハロゲン原子又はアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基若しくはアルキルスルホニルアミノ基を表す。 l 、 m 及び n は、 $0 \sim 4$ の整数を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。

(6) 更に (C) 塩基性化合物、及び (D) フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする (1)～(5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(7) (C) 塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造及びアニリン構造から選ばれる構造を有する化合物であることを特徴とする (6) に記載のポジ型レジスト組成物。

(8) 更に (F) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量 3000 以下の溶解阻止低分子化合物を含有することを特徴とする 1～7 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[1] (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大するフッ素原子含有樹脂

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、(A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ

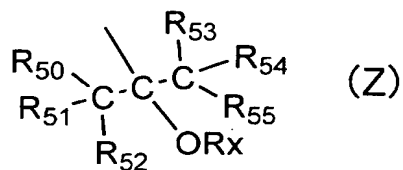
現像液に対する溶解度が增大するフッ素原子含有樹脂（以下（A）成分、樹脂（A）とも呼ぶ）を含有する。

【0017】

ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が增大するフッ素原子含有樹脂は、一般式（Z）で表される基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【0018】

【化4】



【0019】

一般式（Z）中、 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_x は水素原子または有機基（好ましくは酸分解性基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）を表す。

【0020】

$\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ は、フッ素原子であることが好ましい。

【0021】

R_x が表わす有機基としては、酸分解性基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基が好ましい。

【0022】

酸分解性基（酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる基）としては、例えば $-O-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})$ 、 $-O-C(R_{18d})(R_{18e})(OR_{18g})$ 、 $-O-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})$ 、 $-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(R_{18f})$ 、 $-COO-C(R_{18d})(R_{18e})(OR_{18g})$ 等が挙げられる。 $R_{18d} \sim R_{18g}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{18d} \sim R_{18g}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。

【0023】

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアルキル基として、好ましくは炭素数1～5個のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数3～10個のシクロアルキル基（シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアルケニル基として、好ましくは炭素数2～4個のアルケニル基（ビニル基、プロペニル基、アリル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアリール基としては、好ましくは炭素数6～14個のアリール基（フェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）を挙げることができる。

$R_{18d} \sim R_{18g}$ 、 $R_{01} \sim R_{02}$ のアラルキル基としては、好ましくは炭素数2～12個のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）を挙げることができる。

【0024】

R_x が表わす有機基としてのアルキル基、アルキルカルボニル基に於けるアル

キル基は、直鎖状及び分岐状アルキル基を挙げることができ、例えば炭素数 1 ～ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

R_x が表わす有機基としてのシクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数 3 ～ 8 個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数 6 ～ 20 個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。尚、シクロアルキル基は、環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたものも含むものとする。

R_x が表わす有機基としてのアシル基としては、例えば炭素数 1 ～ 10 個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

R_x が表わす有機基としてのアルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基に於けるアルコキシ基は、例えば炭素数 1 ～ 8 個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

【0025】

R_x が表わす有機基としてのアルキル基等が有していてもよい置換基としては、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ

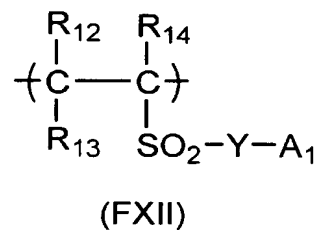
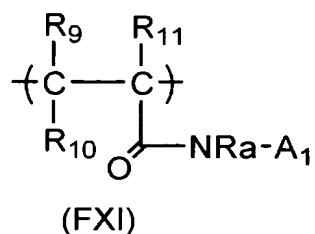
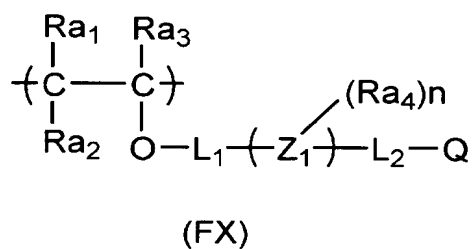
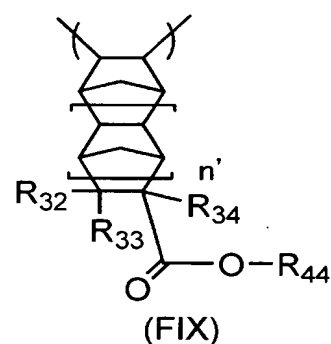
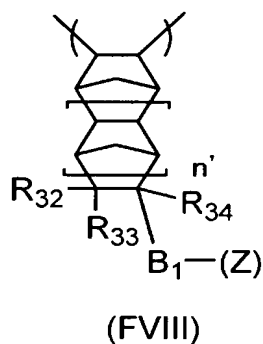
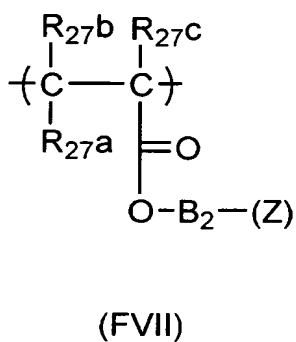
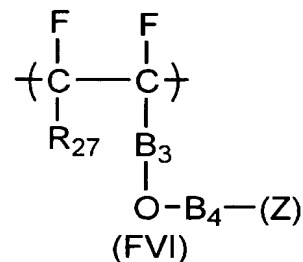
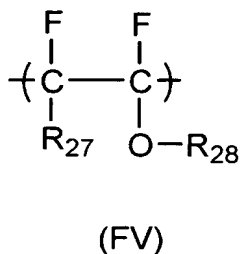
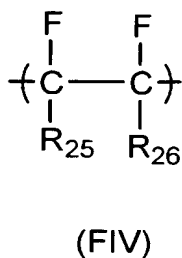
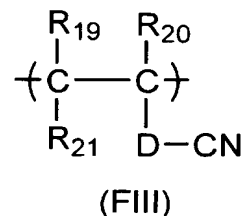
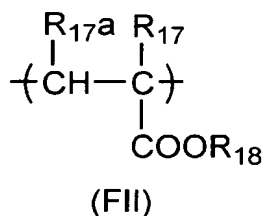
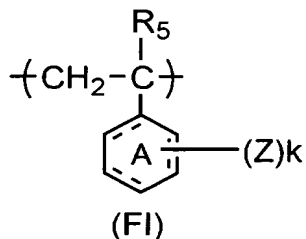
基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基）、アリール基（フェニル基）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0 0 2 6】

フッ素原子含有樹脂（A）は、下記一般式（F I）～（F X I I）で表される繰り返し単位を少なくとも 1 種有することが好ましく、下記一般式（F I）～（F X I I）で表される繰り返し単位によって構成されることがより好ましく、下記一般式（F I）～（F X I I）で表される繰り返し単位によって構成され、且つ繰り返し単位の少なくとも 1 つに一般式（Z）で表される基を有することが特に好ましい。

【0 0 2 7】

【化 5】



【0028】

一般式 (F I) 中、

R₅は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。環Aは、フェニル基又はシクロヘキシル基を表す。

Zは前記一般式 (Z) で表される基を表す。kは、1～5の整数を表わす。

【0029】

一般式 (F I) に於いて、

R₅のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

R₅のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0030】

一般式(F I I)中、

R₁₇及びR_{17a}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R₁₈は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

【0031】

一般式(F I I)に於いて、

R₁₇及びR_{17a}は、一般式(F I)に於けるR₅と同様のものである。

R₁₈のアルキル基として、好ましくは炭素数1～5個のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等)を挙げることができる。

R₁₈のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数3～10個のシクロアルキル基(シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等)を挙げることができる。

R₁₈のアリール基としては、好ましくは炭素数6～14個のアリール基(フェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等)を挙げることができる。

R₁₈のアラルキル基としては、好ましくは炭素数2～12個のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基、クミル基等)を挙げることができる。

【0032】

式(F I I I)中、

R₁₉及びR₂₀は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R₂₁は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基又は-D-CN基を表す。

Dは、単結合又は2価の連結基を表す。

【0033】

一般式(F I I I)に於いて、

R₁₉、R₂₀は、一般式(F I)に於けるR₅と同様のものである。

R₂₁のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R₂₁のアルキル基として、好ましくは炭素数1～5個のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等)を挙げることができる。

Dの2価の連結基としては、例えば、オキシ基、カルボニル基、置換基を有していてもよい、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基及びこれらを更に結合した2価の連結基を挙げることができる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができる。アルケニレン基としては、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0034】

一般式(F I V)～(F I X)中、

R₂₅、R₂₆、R₂₇、R_{27a}、R_{27b}及びR_{27c}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基若しくはアリール基を表す。

R₂₈は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

また、R₂₅とR₂₆、R₂₇とR₂₈とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R₃₁、R₃₅、R₃₇及びR₄₄は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アル

キル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表す。

R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₄₁、R₄₂及びR₄₃は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基若しくはアルコキシ基を表す。

B₁、B₂、B₃及びB₄は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

n'は、0又は1を表す。

【0035】

一般式 (F I V)、(F V)、(F V I) ~ (F V I I)、(F I X) に於いて、

R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₄₁、R₄₂、R₄₃のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R₂₅~R₂₈ (R_{27a}、R_{27b}、R_{27c}を含む。以下同様)、R₃₁~R₃₅、R₃₇、R₄₁~R₄₄のアルキル基として、好ましくは炭素数1~5個のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等)を挙げることができる。

R₂₅~R₂₈、R₃₁、R₃₅、R₃₇、R₄₄のシクロアルキル基として、好ましくは炭素数3~10個のシクロアルキル基(シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等)を挙げることができる。

R₃₁~R₃₅、R₃₇、R₄₁~R₄₄のアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基に於けるアルコキシ基として、好ましくは炭素数1~5個のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基等)を挙げることができる。

R₃₁、R₃₅、R₃₇、R₄₄のアシル基として、好ましくは炭素数1~12個のアシル基(アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基等)を挙げることができる。

R₂₅~R₂₈のアリール基としては、好ましくは炭素数6~14個のアリール基(フェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等)を挙げることができる。

B₁、B₂、B₃、B₄の2価の連結基としては、例えば、オキシ基、カルボニル基、置換基を有していてもよい、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニ

レン基、アリーレン基及びこれらを更に結合した2価の連結基を挙げることができる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができる。アルケニレン基としては、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0036】

一般式 (F X) 中、

Ra₁～Ra₃は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

Ra₄は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアラルキル基を表す。

nは、1～5の整数を表す。nが2以上の場合に2つ以上あるRa₄は同じでも異なってもよい。

(Z₁)は、脂環式炭化水素基を表す。

Qは、水酸基又は酸分解性基を表す。

L₁及びL₂は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

【0037】

一般式 (F X) に於いて、

Ra₁～Ra₃及びRa₄のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子を挙げることができる。

Ra₁～Ra₃及びRa₄のアルキル基及びRa₄のアルコキシ基に於けるアルキル基は、炭素数1～5個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。

Ra₄のアリール基は、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

Ra₄のアラルキル基は、炭素数7～12個のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等を挙げる

ことができる。

$Ra_1 \sim Ra_3$ 及び Ra_4 のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基等は、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。

$Ra_1 \sim Ra_3$ 及び Ra_4 のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基等が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～3個）、シアノ基等を挙げることができる。

Ra_4 は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、シアノ基、メチル基、エチル基が好ましい。

(Z_1)の脂環式炭化水素基は、一般に炭素数7～30個のもの、好ましくは炭素数7～20個のもの、より好ましくは炭素数7～15個のものを挙げることができる。脂環式炭化水素基は、単環型でも多環型でもよく、例えば、シクロヘプタン残基、シクロオクタン残基、ノルボルナン残基、アダマンタン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基等を挙げることができ、好ましくはノルボルナン残基、アダマンタン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基を挙げることができる。

Qの酸分解性基としては、後記の酸分解性基を挙げることができる。

L_1 及び L_2 の2価の連結基としては、例えば、置換基を有していてもよい、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-O-R_{22a}-$ 、 $-O-CO-R_{22b}-$ 、 $-CO-O-R_{22c}-$ 、 $-CO-N(R_{22d})-R_{22e}-$ 等を挙げることができる。 R_{22a} 、 R_{22b} 、 R_{22c} 及び R_{22e} は、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基を表す。 R_{22d} は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

アルキレン基としては、直鎖状及び分岐状アルキレン基を挙げることができ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の

単環の残基、またはノルボルナン骨格、アダマンタン骨格等の多環の残基が挙げられる（炭素数 5～12）。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数 2～6 個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数 6～15 個のものが挙げられる。

L_1 及び L_2 の 2 価の連結基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、シアノ基等を挙げることができ、フッ素原子が好ましい。

【0038】

一般式 (FXI) 中、

$R_9 \sim R_{11}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $R_9 \sim R_{11}$ の内の少なくとも 1 つは水素原子ではない。

R_a は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A_1 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

一般式 (FXII) 中、

$R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

Y は、単結合、 $-O-$ 又は $-N(R_a)-$ を表す。 R_a は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A_1 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

【0039】

一般式 (FXI)、(FXII) に於いて、

$R_9 \sim R_{11}$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換され

たアルキル基は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 3 の直鎖状アルキル基が好ましく、例えば、パーフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基等を挙げることができる。

【0040】

Ra、A₁のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 8 個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

Ra、A₁のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数 3 ～ 8 個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数 6 ～ 20 個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネン基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0041】

Ra、A₁のアリール基としては、炭素数 6 ～ 10 個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

Ra、A₁のアラルキル基としては、炭素数 7 ～ 12 のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

Ra、A₁のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、置換基を有していてもよい。Ra、A₁のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル

基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0042】

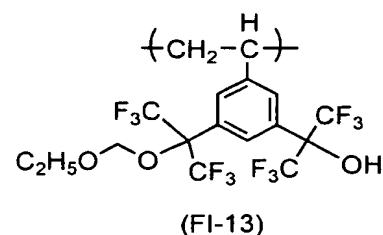
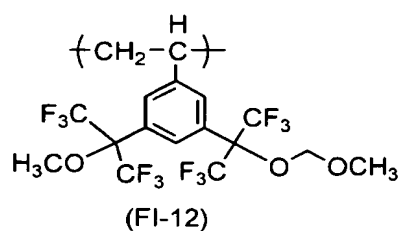
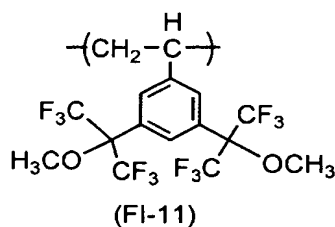
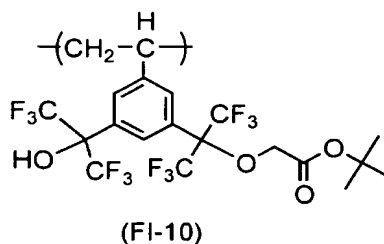
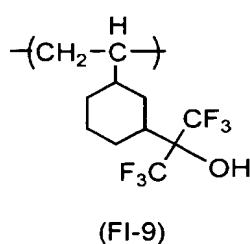
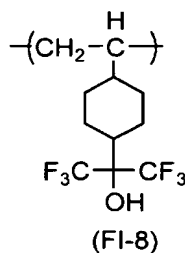
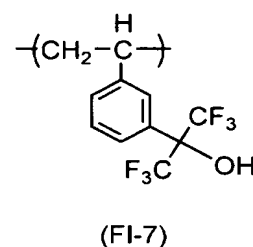
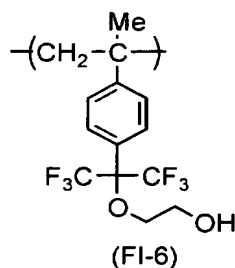
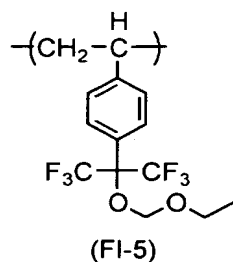
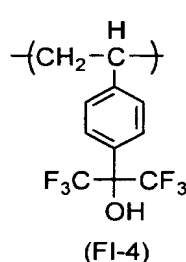
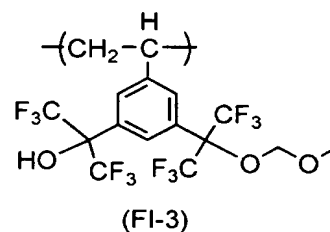
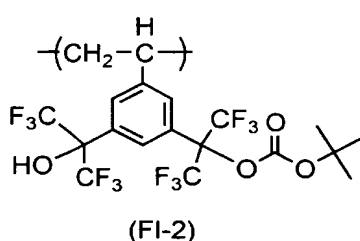
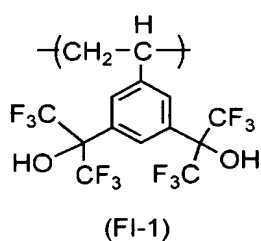
フッ素原子含有樹脂 (A) は、繰り返し単位の少なくとも 1 つに酸分解性基 (酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる基) をもつことにより、酸の作用による分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増大する。

【0043】

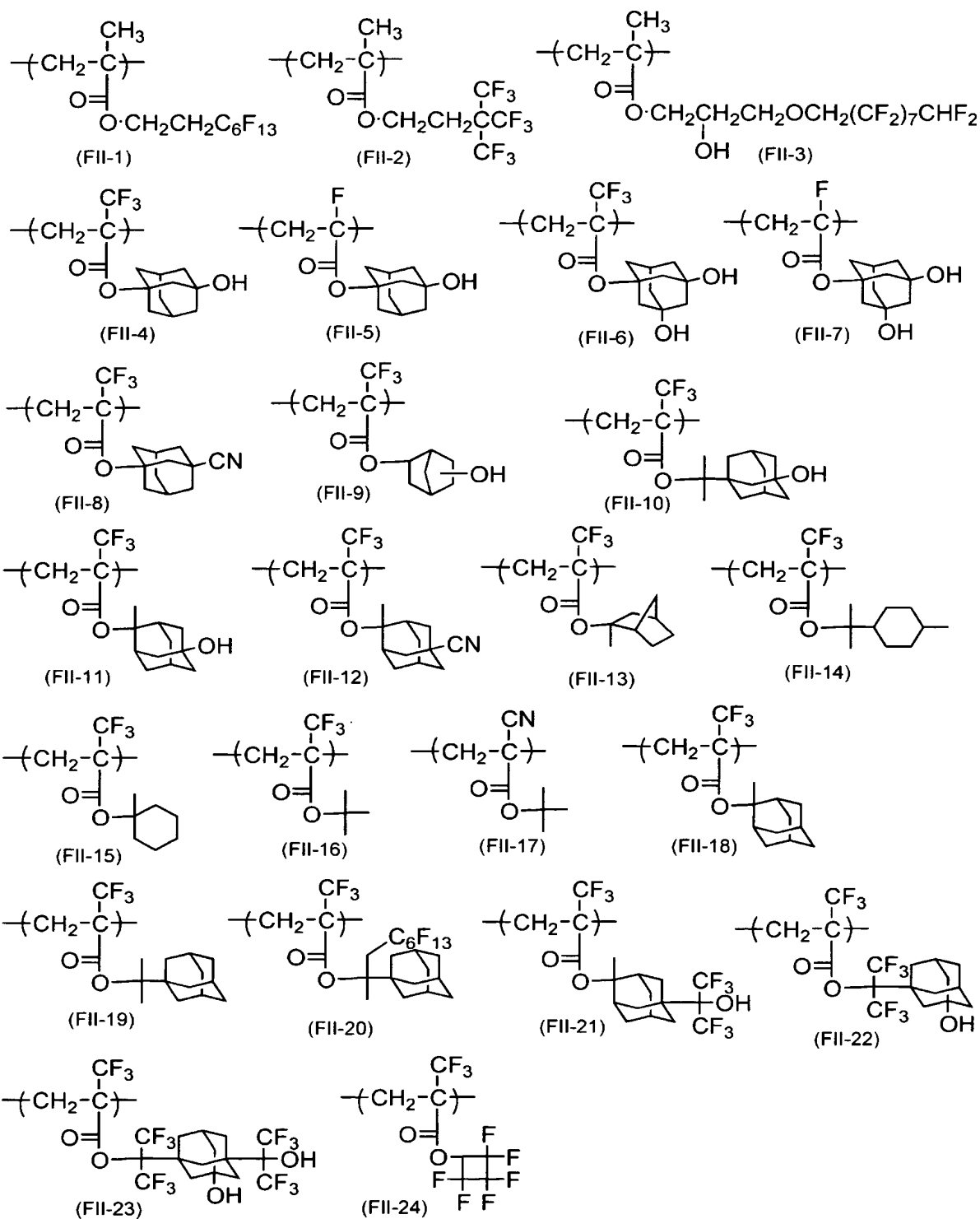
以下に、一般式 (F I) で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0044】

【化 6】



【化 8】

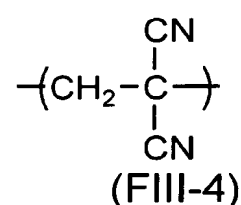
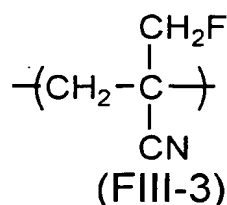
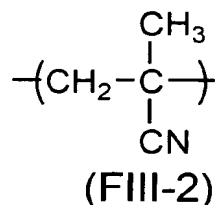
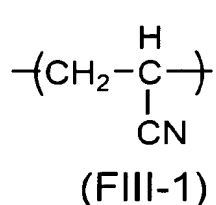


【 0 0 4 8 】

以下に、一般式 (F I I I) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0049】

【化9】

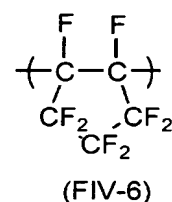
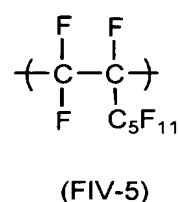
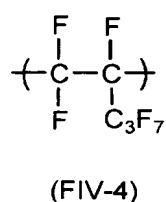
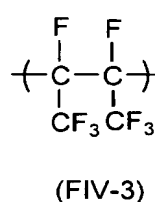
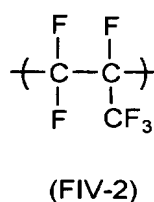
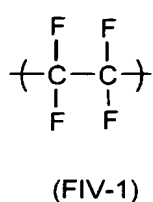


【0050】

以下に、一般式 (FIV) で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0051】

【化10】

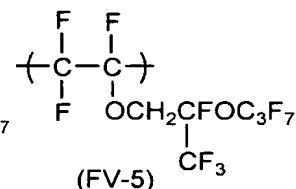
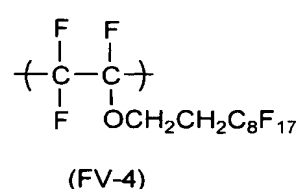
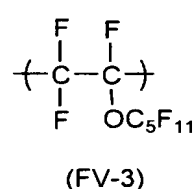
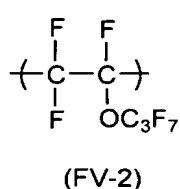
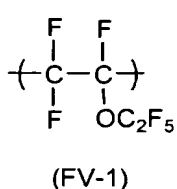


【0052】

以下に、一般式 (FV) で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0053】

【化11】

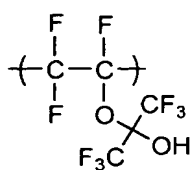


【0054】

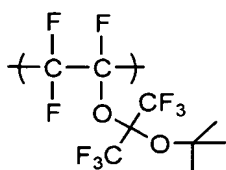
以下に、一般式 (FVI) で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0055】

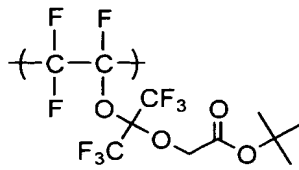
【化 12】



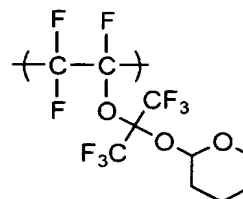
(FVI-1)



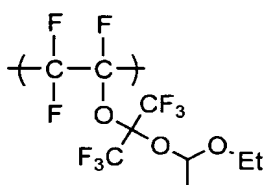
(FVI-2)



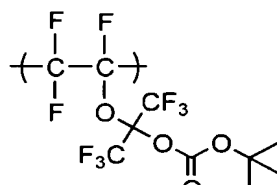
(FVI-3)



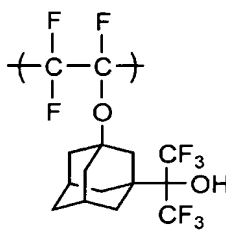
(FVI-4)



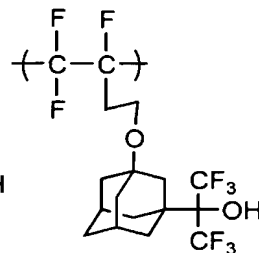
(FVI-5)



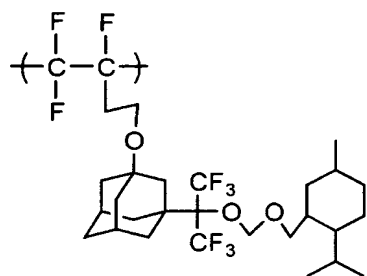
(FVI-6)



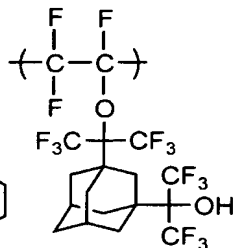
(FVI-7)



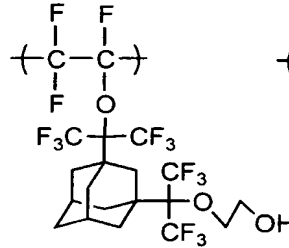
(FVI-8)



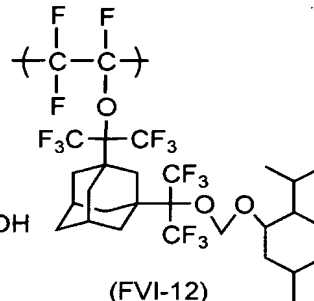
(FVI-9)



(FVI-10)



(FVI-11)



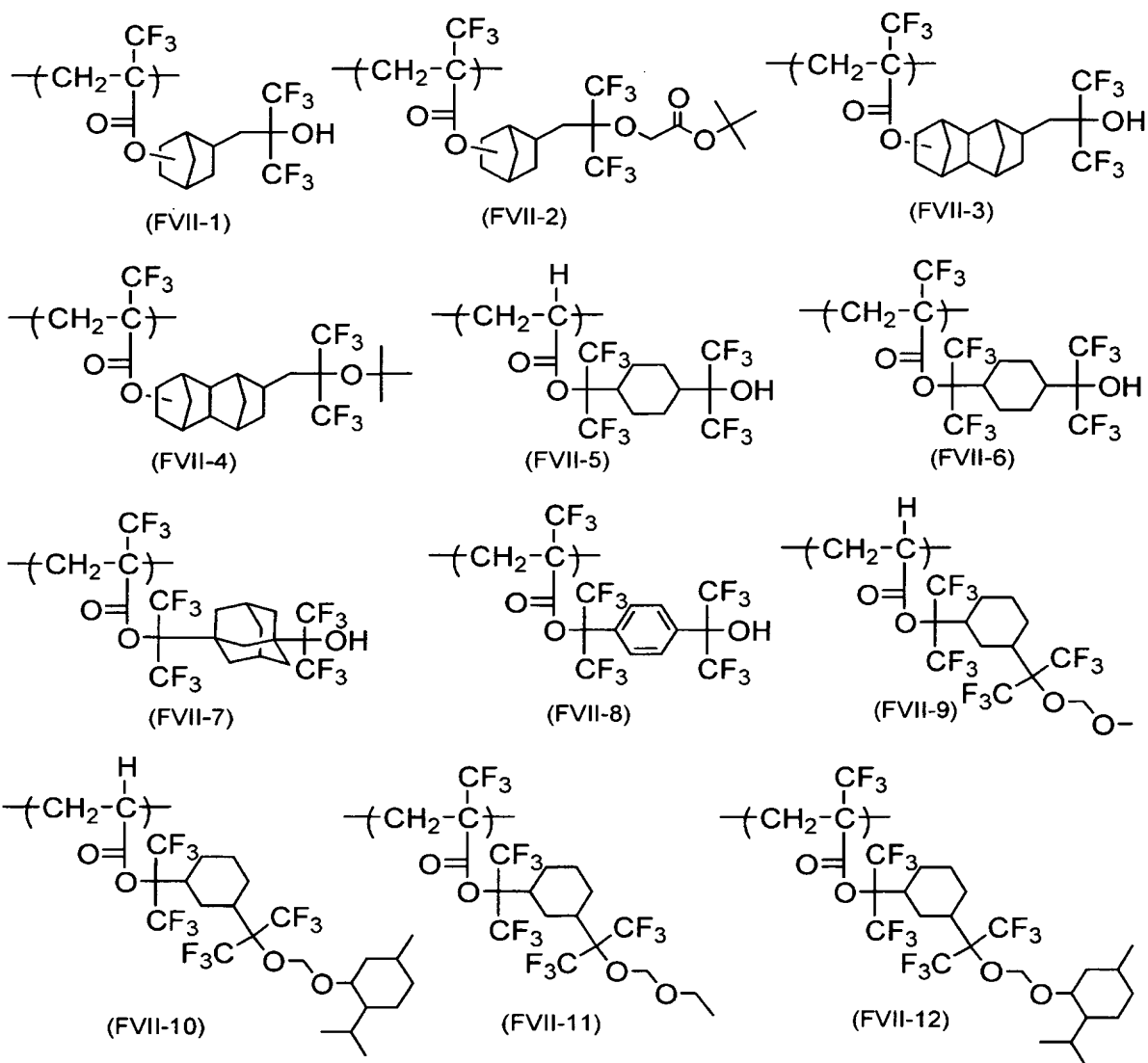
(FVI-12)

【0056】

以下に、一般式 (F V I I) で表される繰り返し単位 of 具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0057】

【化 13】

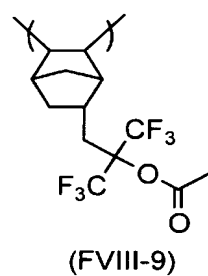
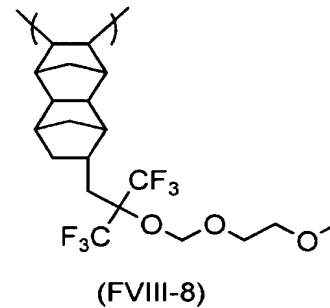
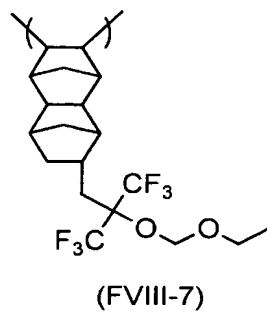
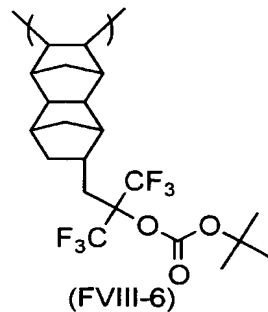
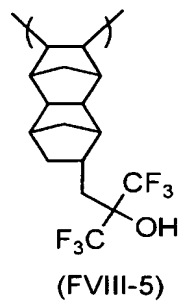
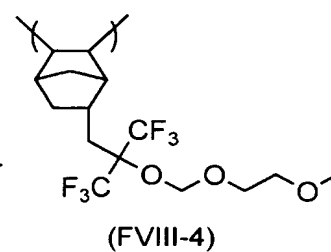
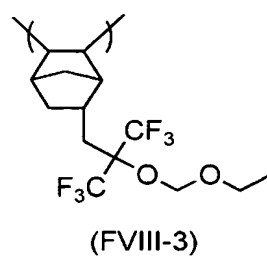
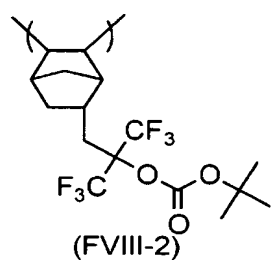
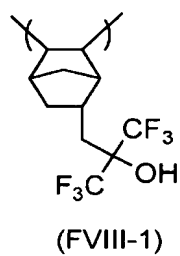


【0058】

以下に、一般式 (FVII) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0059】

【化 1 4】

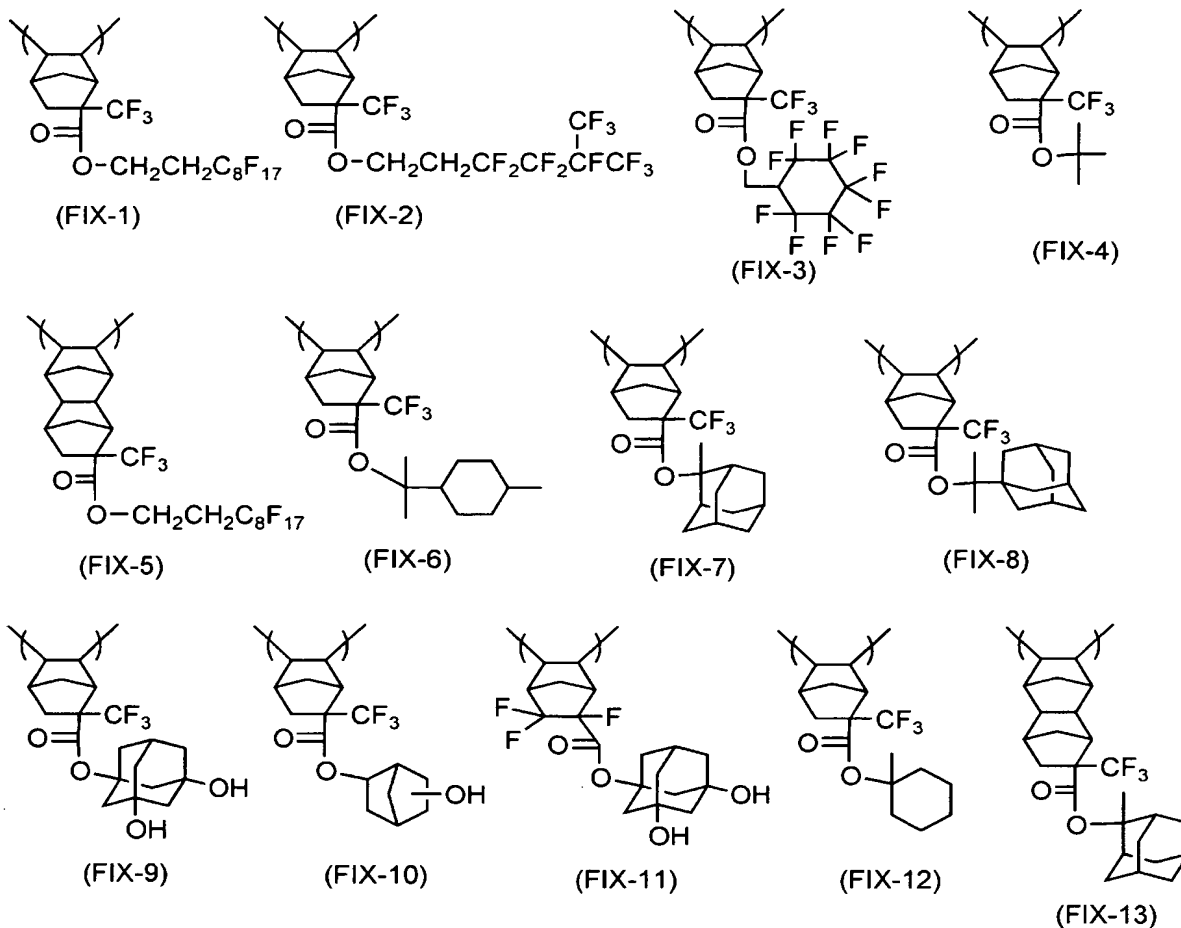


【0060】

以下に、一般式 (F I X) で表される繰り返し単位具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0061】

【化 15】

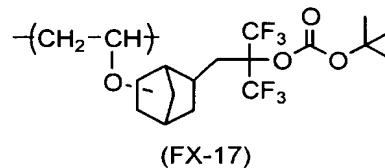
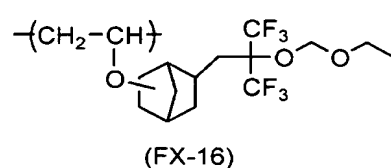
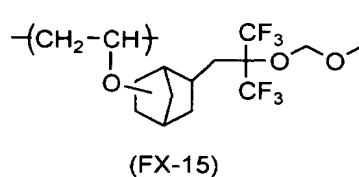
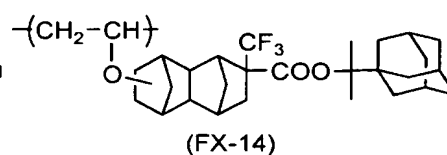
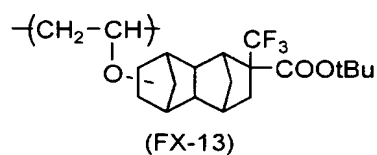
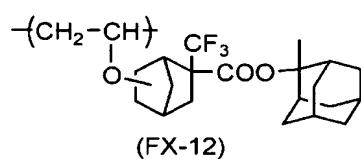
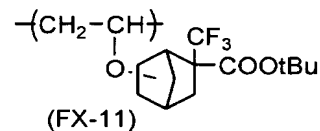
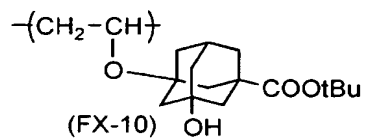
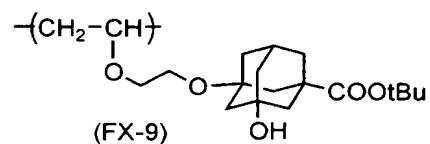
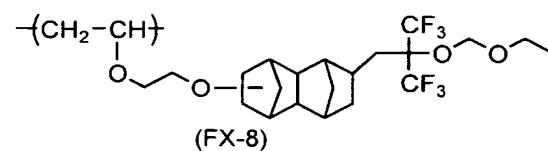
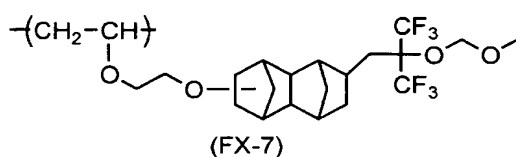
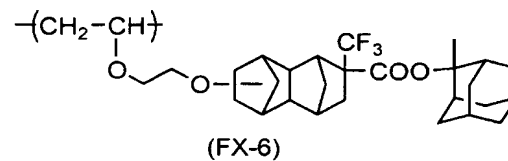
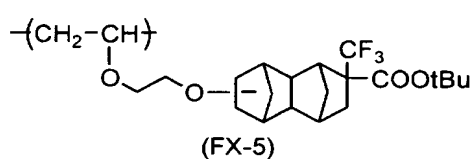
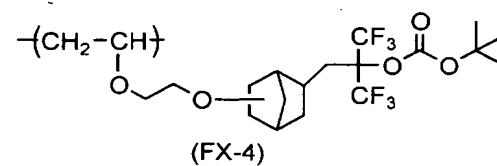
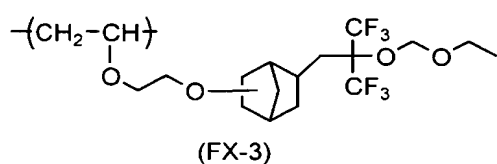
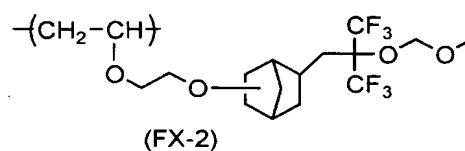
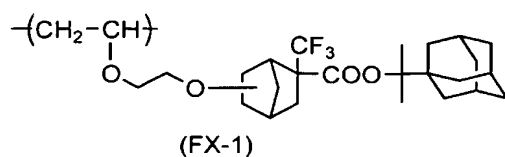
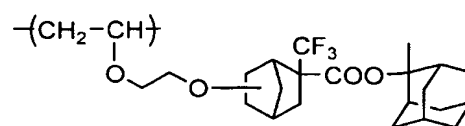
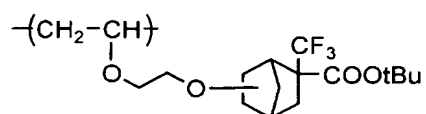


【0062】

以下に、一般式 (F X) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

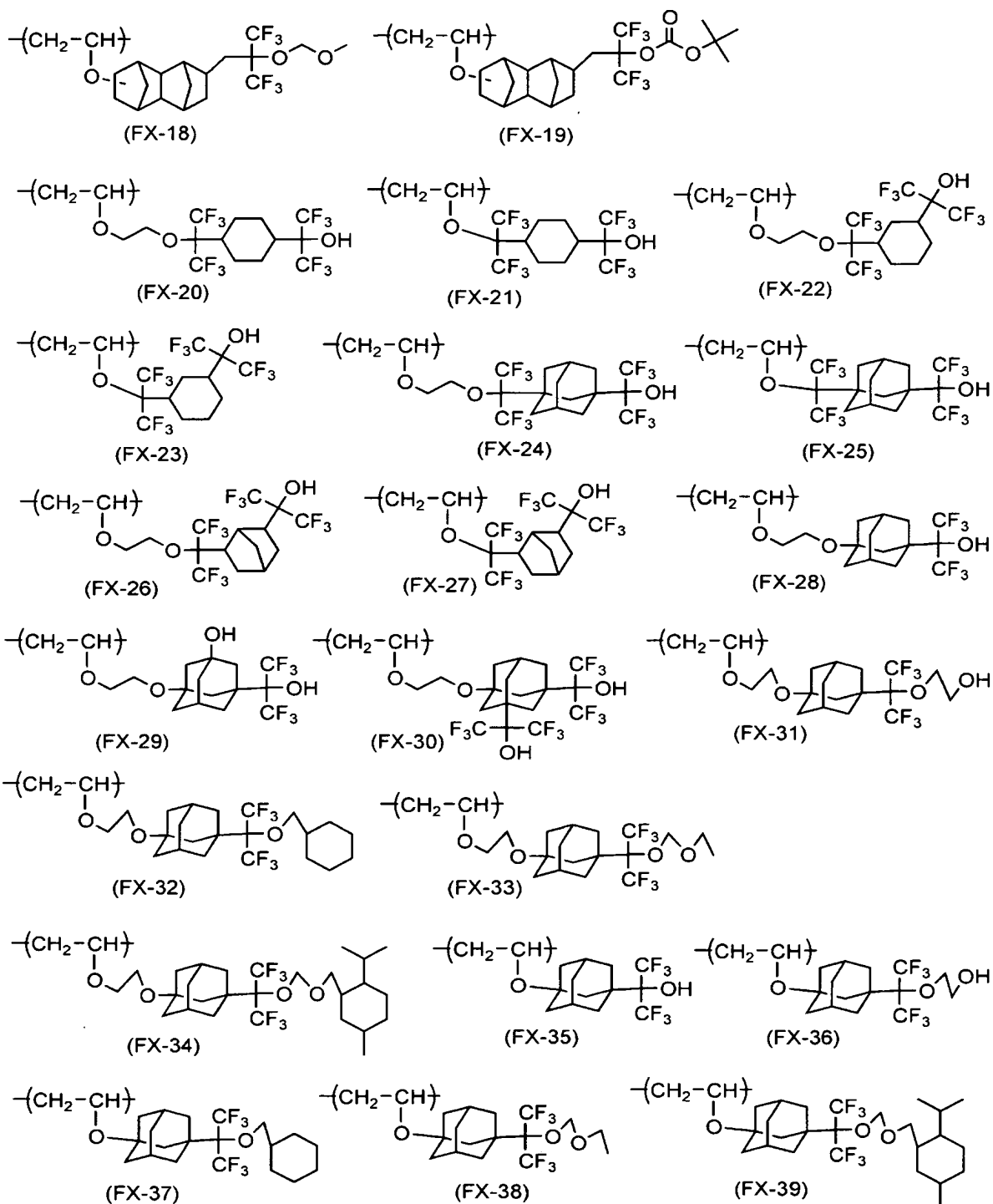
【0063】

【化 1 6】



【 0 0 6 4 】

【化 17】

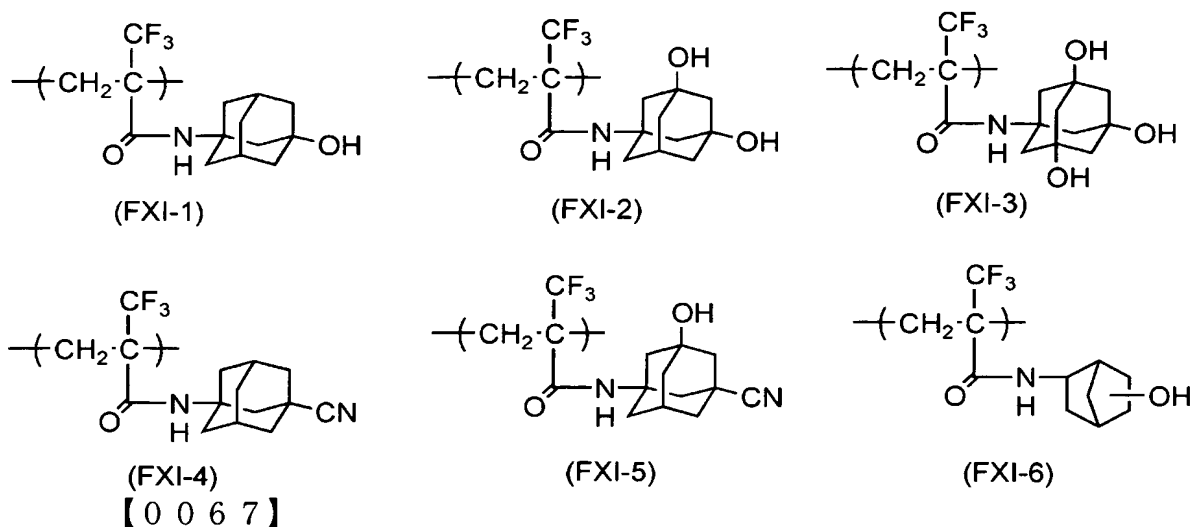


【0065】

以下に、一般式 (F X I) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0066】

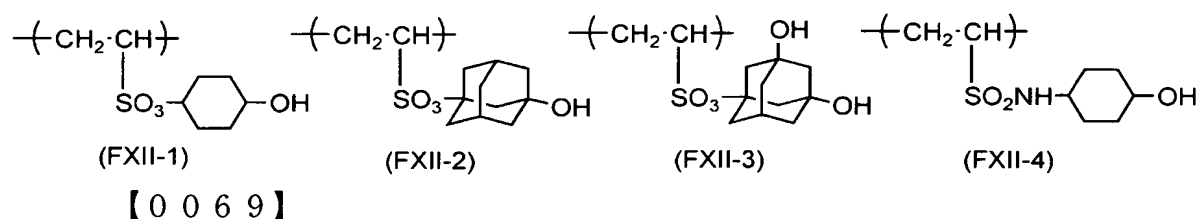
【化18】



以下に、一般式 (FXI I) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0068】

【化19】



フッ素原子含有樹脂 (A) は、上記のような繰り返し単位以外にも、更に本発明の樹脂の性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0070】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

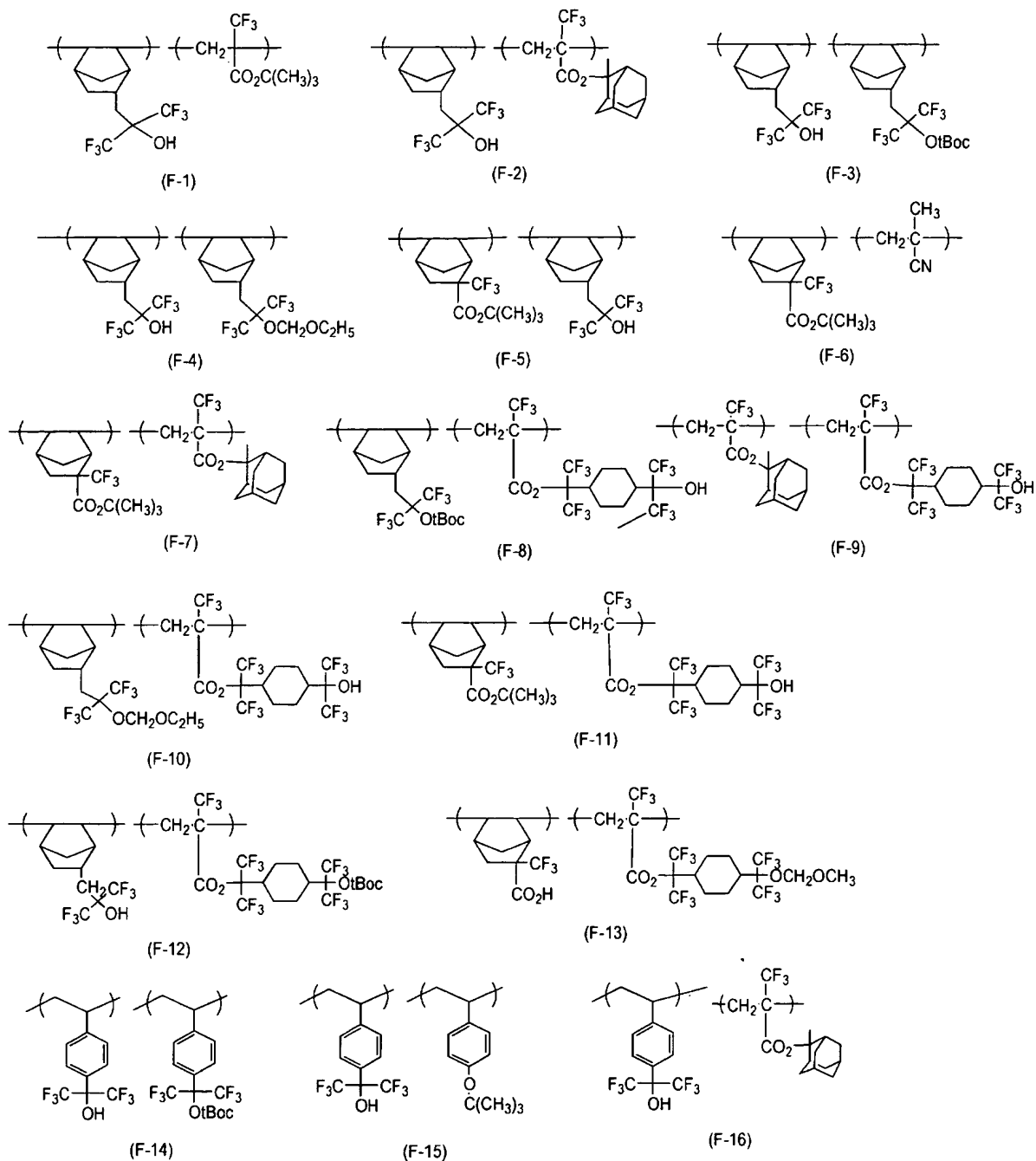
【0071】

以下に、本発明における (A) 成分の樹脂の好ましい具体例を示すが、本発明

はこれに限定されるものではない。

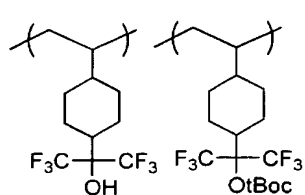
【0072】

【化20】

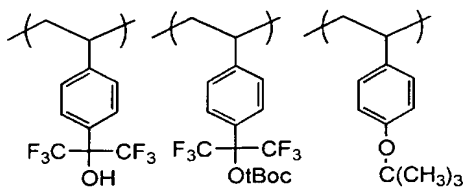


【0073】

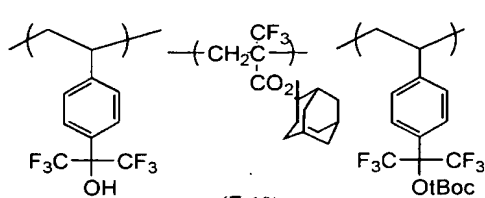
【化 21】



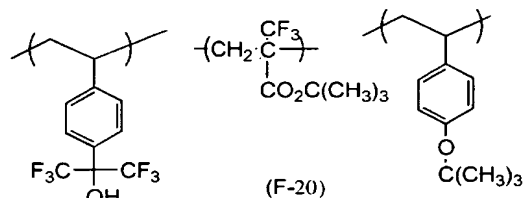
(F-17)



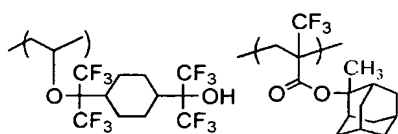
(F-18)



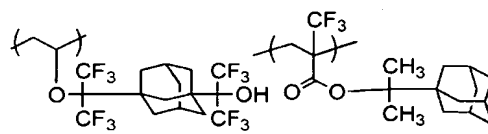
(F-19)



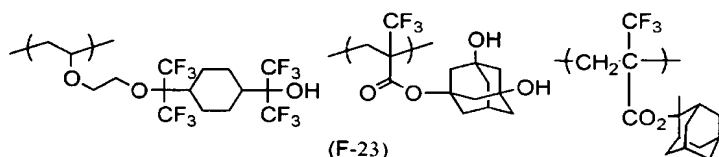
(F-20)



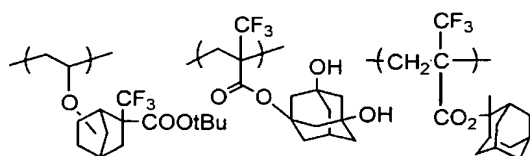
(F-21)



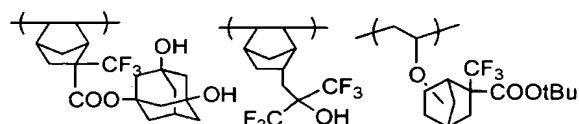
(F-22)



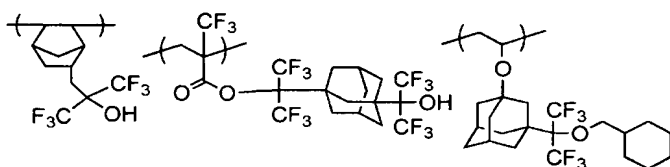
(F-23)



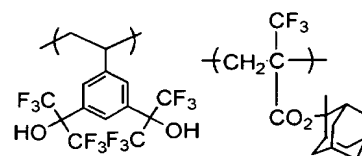
(F-24)



(F-25)

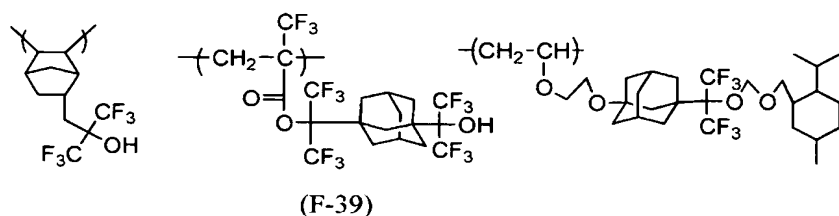
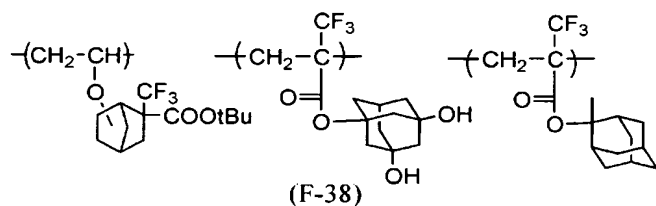
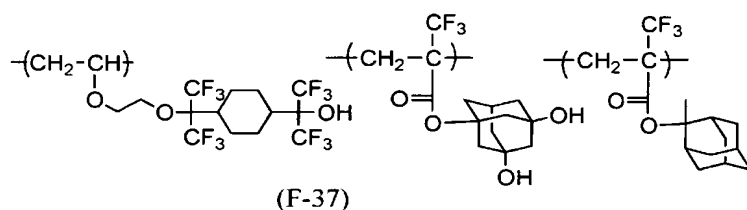
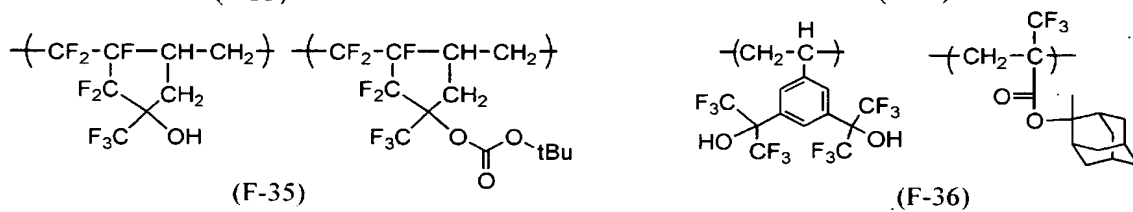
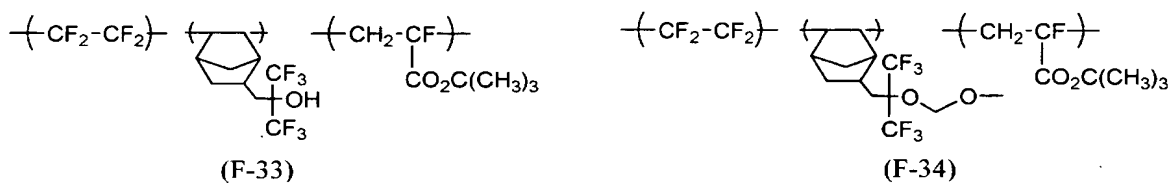
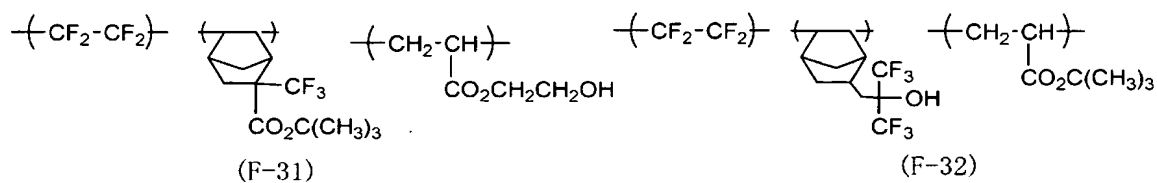
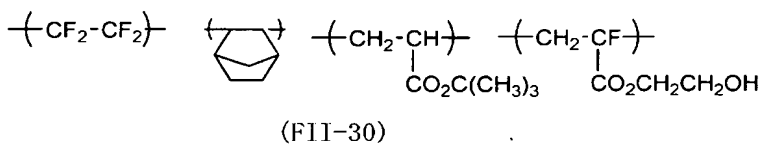
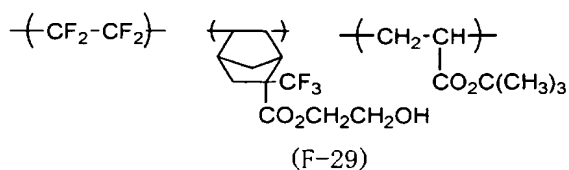


(F-26)



(F-27)

【0074】

$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)\text{---} \quad \text{---} \left(\text{Bicyclic} \right) \text{---} \quad \text{---} \left(\text{Bicyclic-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \right) \text{---} \\ \text{(F-28)} \end{array}$$


【0075】

(A) 成分の樹脂において、一般式 (Z) で表される基を有する繰り返し単位の含量は、一般的に 1～100 モル%、好ましくは 3～100 モル%、更に好ましくは 5～98 モル%である。

【0076】

一般式 (FI)、(FII)、(FIII)、(FIV)、(FV)、(FVI)～(FVII)、(FIX)、(FX)、(FXI)、(FXII) で表される繰り返し単位の含量は、フッ素原子含有樹脂 (A) 中において、一般的に 1～100 モル%、好ましくは 3～100 モル%、更に好ましくは 5～100 モル%の範囲で使用される。

【0077】

酸の作用により分解してアルカリ可溶性基となる基を有する繰り返し単位の含量は、フッ素原子含有樹脂 (A) 中において、一般的に 1～80 モル%、好ましくは 3～70 モル%、更に好ましくは 10～60 モル%の範囲で使用される。

【0078】

上記具体例で表される繰り返し単位は、各々 1 種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

本発明の樹脂 (A) の好ましい分子量は、重量平均で 1,000～200,000 であり、更に好ましくは 3,000～200,000 の範囲で使用される。最も好ましくは 3,000 より 50,000 である。分子量分布 (分散度) は 1～10 であり、好ましくは 1～3、更に好ましくは 1～2 の範囲のものが使用される。最も好ましくは 1～1.7 である。分子量分布の小さいものほど塗布性、感度、コントラストに優れる。本発明においては、分子量が 1000 以下の樹脂の割合が 20 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 15 質量%以下、さらに好ましくは 10 質量%以下である。また、樹脂 (A) 中の残存モノマーの割合は 10 質量%以下が好ましく、より好ましくは 7 質量%以下、さらに好ましくは 5 質量%以下である。

【0079】

本発明の樹脂 (A) の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に 50 ~ 99.5 質量%、好ましくは 60 ~ 98 質量%、更に好ましくは 65 ~ 95 質量% の範囲で使用される。

【0080】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤 (アゾ系開始剤、パーオキサイドなど) を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 質量% 以上であり、好ましくは 30 質量% 以上、さらに好ましくは 40 質量% 以上である。反応温度は 10℃ ~ 150℃ であり、好ましくは 30℃ ~ 120℃、さらに好ましくは 50 ~ 100℃ である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座 28、高分子合成」(丸善)、日本化学会編「新実験化学講座 19、高分子化学」(丸善) に記載されている。

【0081】

本発明において、(A) 成分の樹脂の酸価が $0.05 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ であることが好ましい。より好ましくは $0.1 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 、特に好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 4.4 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ である。ここで、酸化に影響を及ぼす酸基としては、一般式 (Z) で表わされる基中のヒドロキシ基、カルボキシル基などが挙げられる。

【0082】

[2] (B) カチオン部に水酸基を有し、活性光線又は放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物

本発明に係るポジ型レジスト組成物は、酸発生剤として、カチオン部に水酸基を有し、活性光線又は放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物を含む。

スルホニウム塩化合物としては、前記一般式 (A) で表される化合物が好ましい。

【0083】

一般式 (A) に於いて、 Ra_1 は、複数の場合に互いに同じでも異なってもよく、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基若しくはアルキルスルホニルアミノ基を表す。l、m及びnは、0～4の整数を表す。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

Ra_1 のうち少なくとも1つは水素原子でないことが好ましく、さらに好ましくは、少なくとも1つの Ra_1 がアルキル基またはアルコキシ基であり、最も好ましくは水酸基を有する芳香環上の Ra_1 がアルキル基である。これにより現像液への溶解性を損なわずに溶剤溶解度を向上させることが出来る。

【0084】

Ra_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0085】

Ra_1 のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルアミノ基に於けるアルキル基は、好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げることができる。アルキル基は、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基等を有していてもよい。

Ra_1 のアリール基、アリールオキシ基に於けるアリール基は、好ましくは炭素

数4～14のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

R_{a1}のアシル基、アシルアミノ基に於けるアシル基は、好ましくは炭素数1～10のアシル基であり、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

【0086】

R_{a1}のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基等は、置換基を有してもよく、置換基としては例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、オキソ基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）等があげられる。アルキル基、アルコキシ基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0087】

X⁻の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0088】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデ

シル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数 6～14 のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0089】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0090】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数 1～15 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数 1～5 のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数 1～15 のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘ

プタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0091】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0092】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0093】

ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

特に好ましいアニオンとしてはフッ素原子で置換されたアルカンスルホン酸アニオン、フッ素原子またはフッ素原子を有する基で置換されたベンゼンスルホン酸アニオンが挙げられる。フッ素原子で置換されたアルカンスルホン酸アニオンとしてはパーフロロアルカンスルホン酸アニオンが好ましく、特に好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンが

挙げられる。

フッ素原子またはフッ素原子を有する基で置換されたベンゼンスルホン酸アニオンとしては1～5個のフッ素原子で置換されたベンゼンスルホン酸アニオン、フロロアルキル基で置換されたベンゼンスルホン酸アニオンが挙げられ、特に好ましくはペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、トリフロロメチルまたはビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【0094】

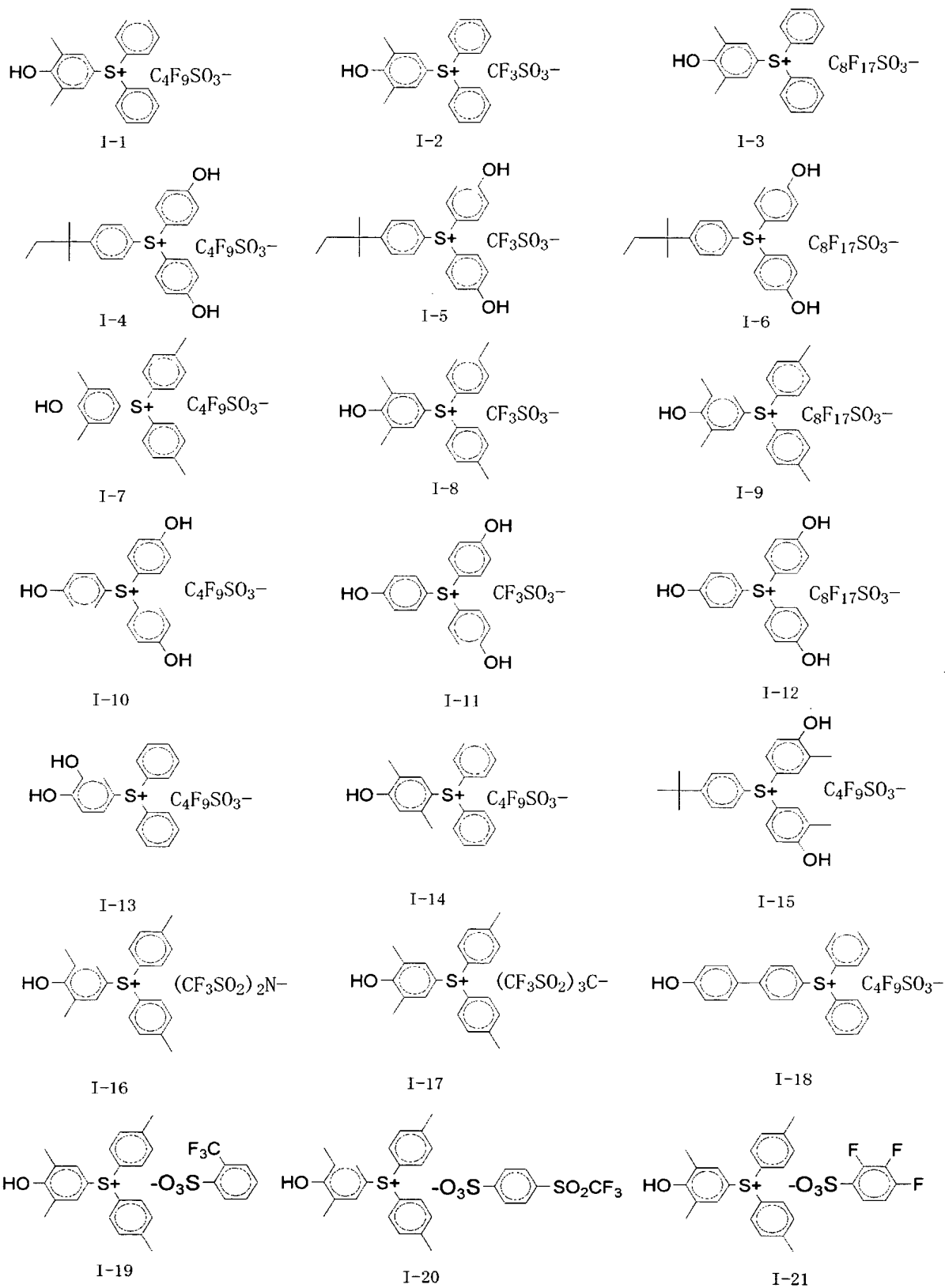
その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0095】

以下に、(B)成分のスルホニウム塩化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

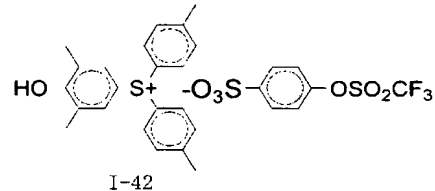
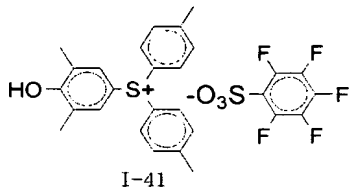
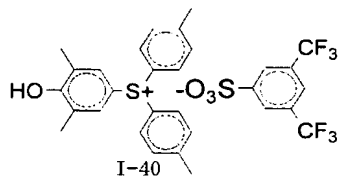
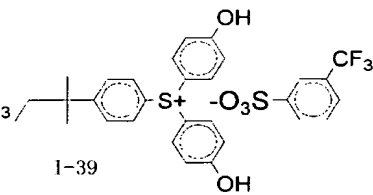
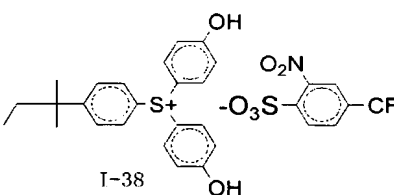
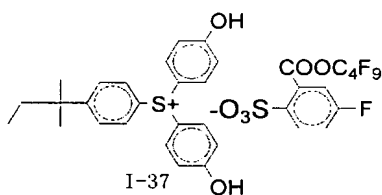
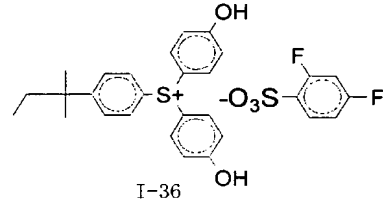
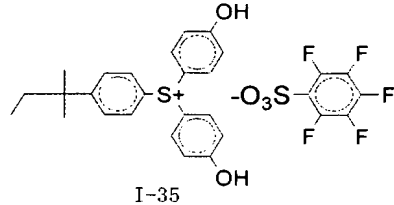
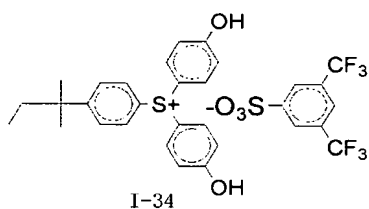
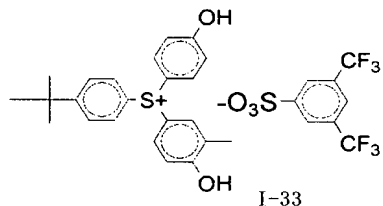
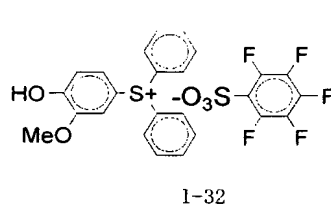
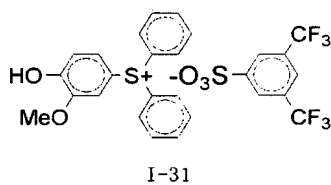
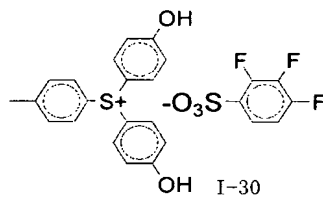
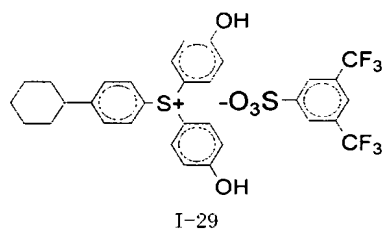
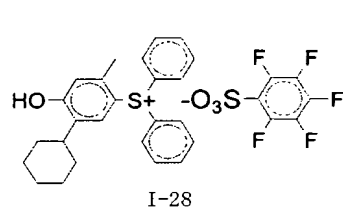
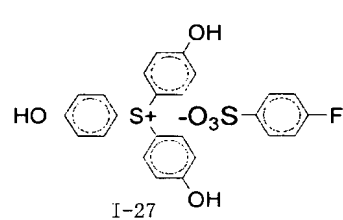
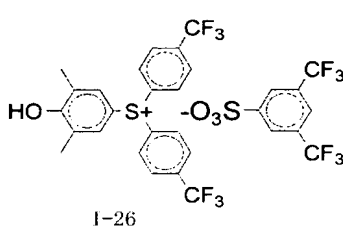
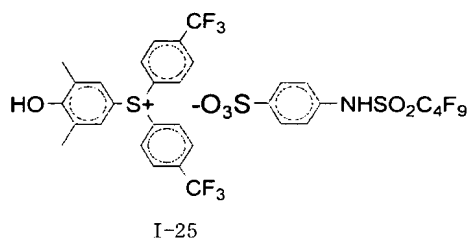
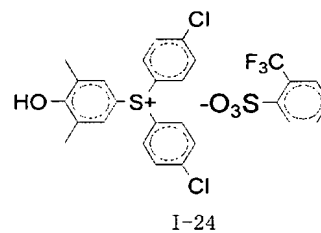
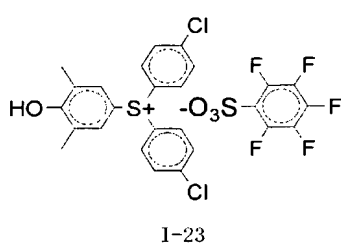
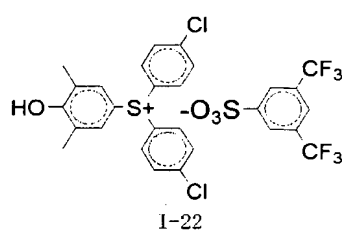
【0096】

【化 23】



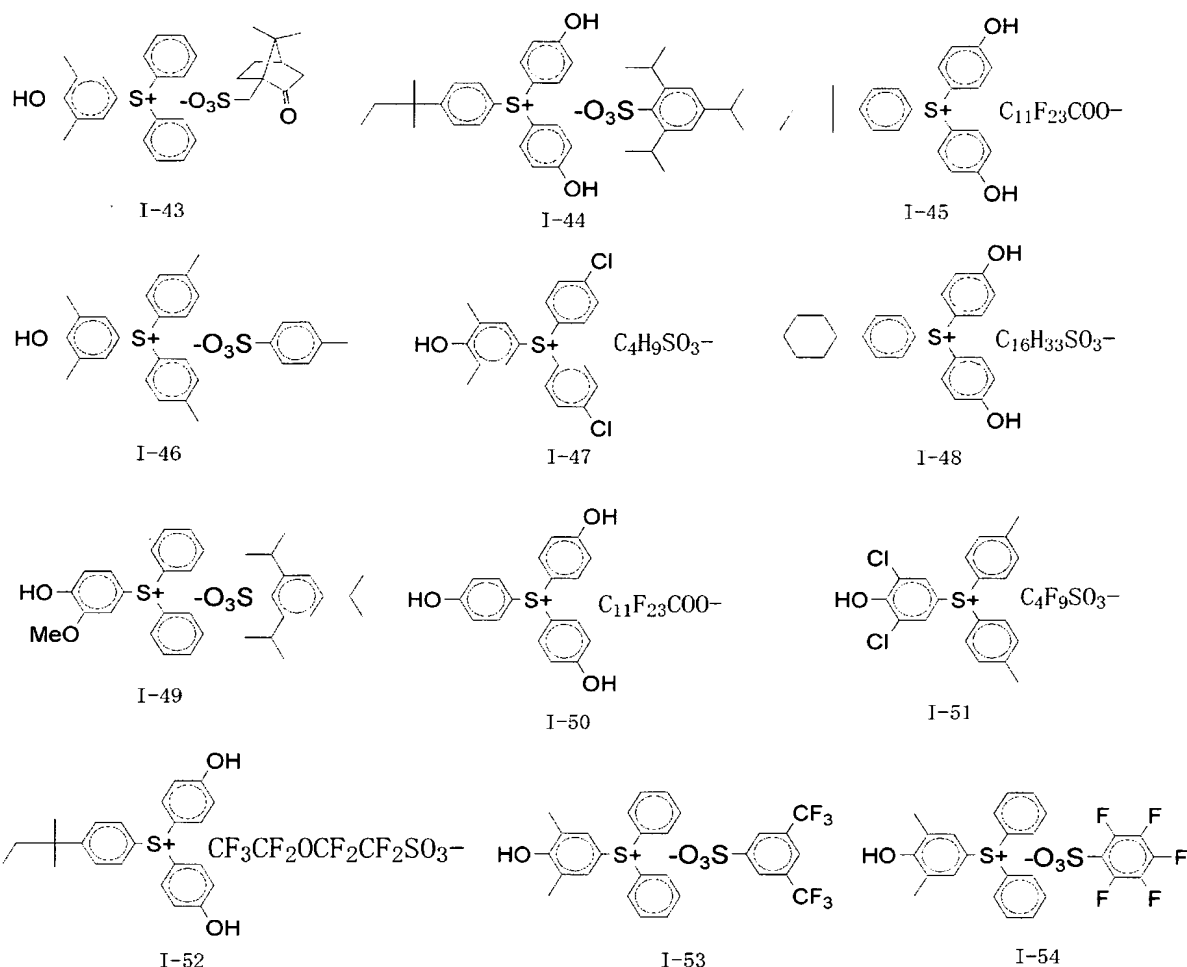
【0097】

【化 24】



【0098】

【化 25】



【0099】

上記スルホニウム塩化合物 (B) は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【0100】

(B) 成分のスルホニウム塩化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20 重量%が好ましく、より好ましくは 0.5～10 重量%、更に好ましくは 1～7 重量%である。

【0101】

(B) 成分以外の併用酸発生剤

本発明においては、成分 (B) 以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を更に併用してもよい。

本発明の (B) 成分と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比 (成分 (B)

／その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。

そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0102】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0103】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0104】

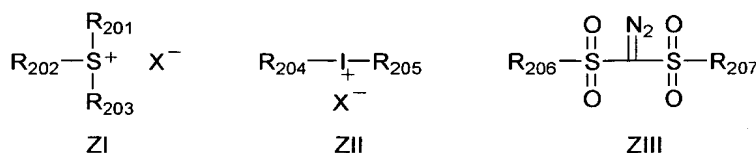
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0105】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で特に好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0106】

【化 26】



【0107】

上記一般式 (Z I) において、R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に有機基を表す。

X⁻は、非求核性アニオンを表し、一般式 (I) に於けるX₁⁻の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0108】

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

また、R₂₀₁～R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。

R₂₀₁～R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の具体例としては、後述する化合物 (Z I-1)、(Z I-2)、(Z I-3) における対応する基を挙げるができる。

【0109】

尚、一般式 (Z I) で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式 (Z I) で表される化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくともひとつが、一般式 (Z I) で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0110】

更に好ましい (Z I) 成分として、以下に説明する化合物 (Z I-1)、(Z I-2)、及び (Z I-3) を挙げるができる。

【0111】

化合物 (Z I - 1) は、上記一般式 (Z I) の R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の少なくとも 1 つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の全てがアリール基でもよいし、R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の一部がアリール基で、残りがアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が 2 つ以上のアリール基を有する場合に、2 つ以上あるアリール基は同一であっても異なっているともよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖、分岐又は環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ のアリール基、アルキル基は、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、アリール基 (例えば炭素数 6 から 14)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐又は環状アルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3 つの R₂₀₁ ~ R₂₀₃ のうちのいずれか 1 つに置換していてもよいし、3 つ全てに置換していてもよい。また、R₂₀₁ ~ R₂₀₃ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の p-位に置換していることが好ましい。

【0112】

次に、化合物 (Z I - 2) について説明する。

化合物 (Z I - 2) は、式 (Z I) における R₂₀₁ ~ R₂₀₃ が、各々独立に、芳

香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

R₂₀₁～R₂₀₃としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数 1～30、好ましくは炭素数 1～20 である。

R₂₀₁～R₂₀₃は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状 2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐 2-オキソアルキル基である。

【0113】

R₂₀₁～R₂₀₃としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3～10 の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

R₂₀₁～R₂₀₃としての 2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に >C=O を有する基を挙げることができる。

R₂₀₁～R₂₀₃としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

R₂₀₁～R₂₀₃は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数 1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

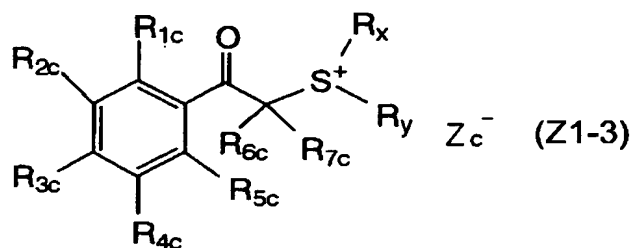
R₂₀₁～R₂₀₃のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R₂₀₁～R₂₀₃の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

【0114】

化合物(ZI-3)とは、以下の一般式(ZI-3)で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0115】

【化27】



【0116】

$\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、水素原子またはアルキル基を表す。また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して環を形成してもよい。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(I)に於ける X_1^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0117】

$\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{5c}$ としてのアルキル基及びアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。

好ましくは $\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{5c} の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0118】

R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0119】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、置換基を有しててもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3～10の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

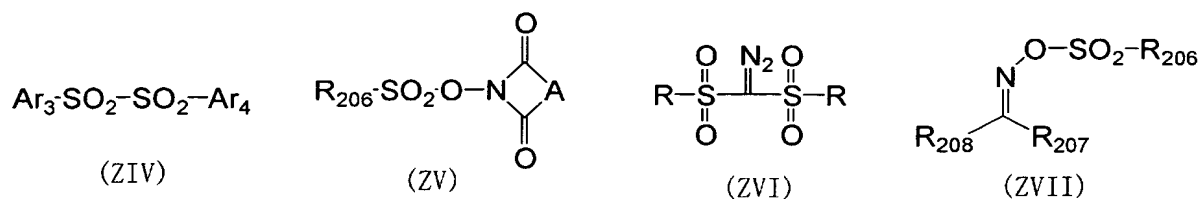
$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (I) に於ける X_1^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0120】

また、その他の本発明に用いられる活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものとして、下記式 (Z I V) ～ (Z V I I) で表されるものが挙げられる。

【化 28】



一般式 (ZIV) ~ (ZVII) 中、

Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R₂₀₆は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。

R₂₀₇は、電子吸引性基を示し、好ましくはシアノ基またはフロロアルキル基を表す。

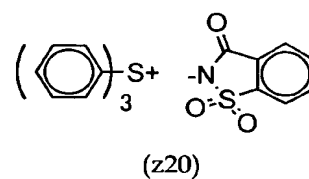
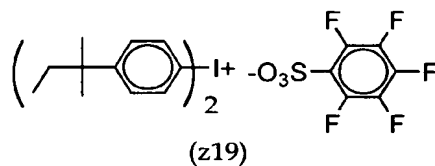
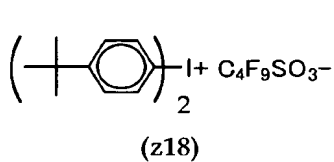
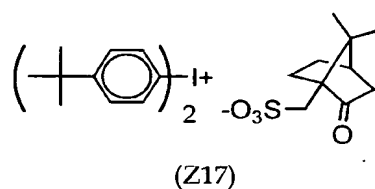
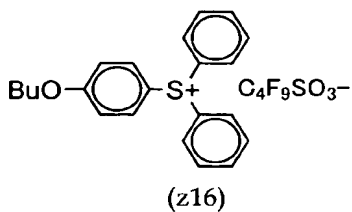
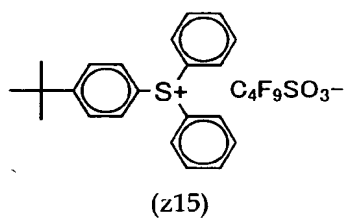
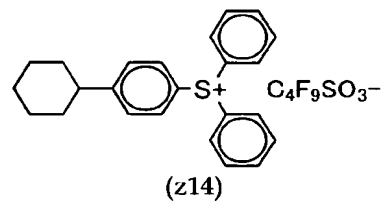
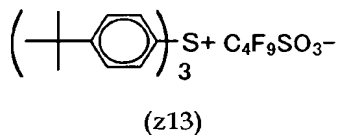
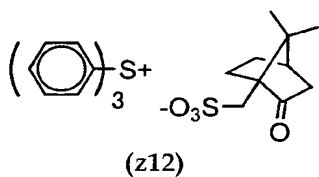
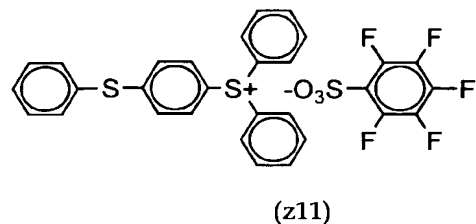
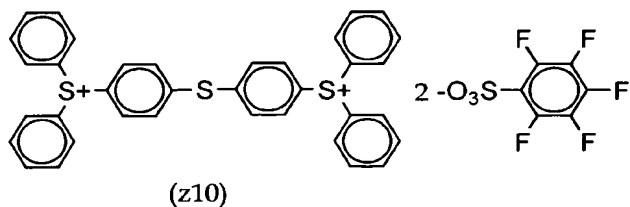
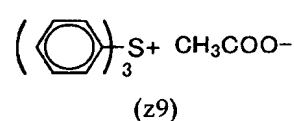
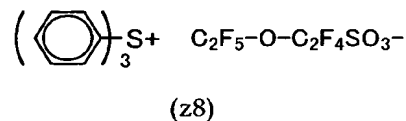
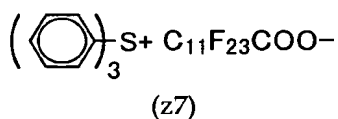
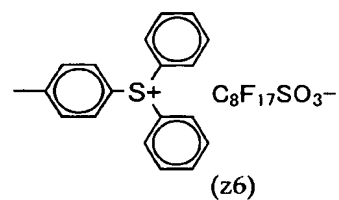
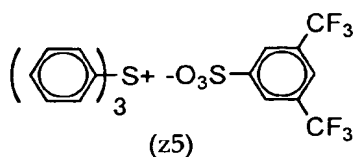
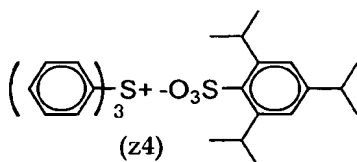
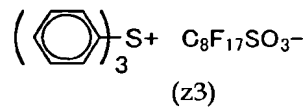
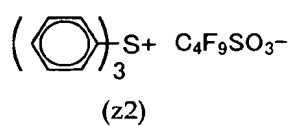
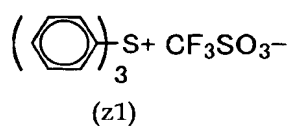
R₂₀₈は置換していてもよいアルキル、アリール基を表す。

【0121】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

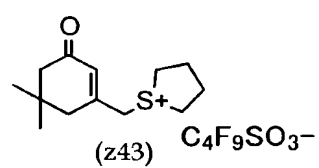
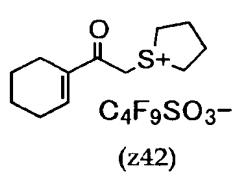
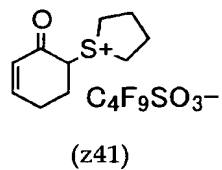
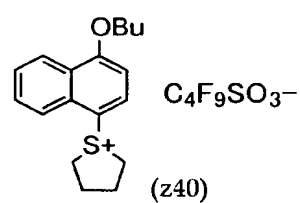
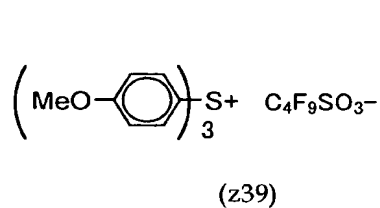
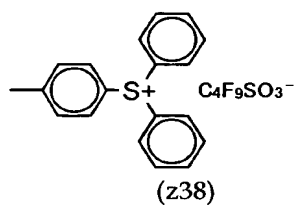
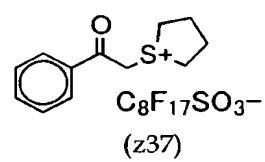
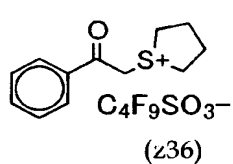
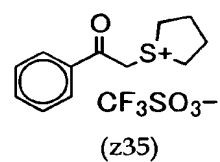
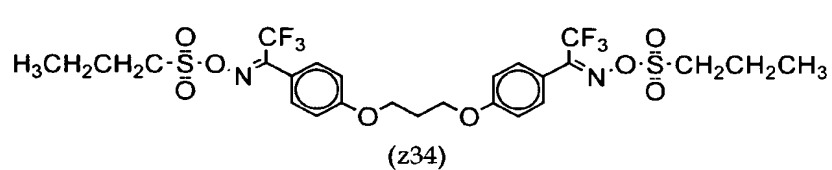
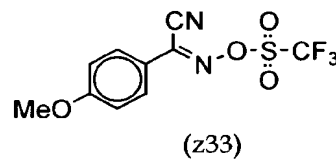
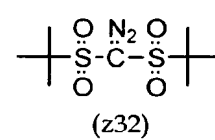
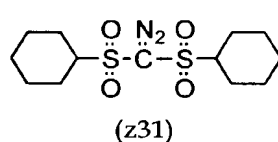
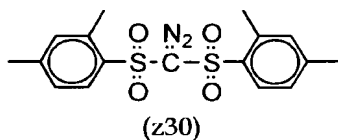
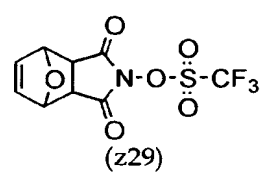
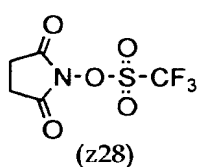
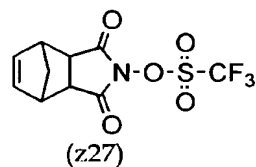
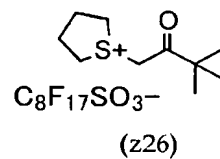
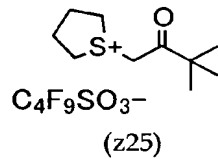
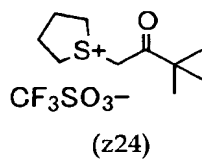
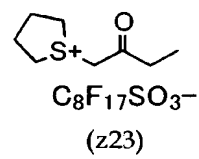
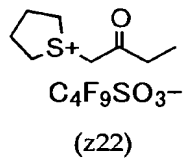
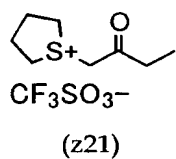
【0122】

【化 29】



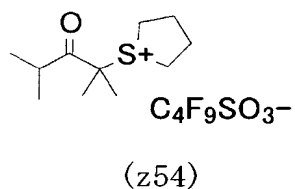
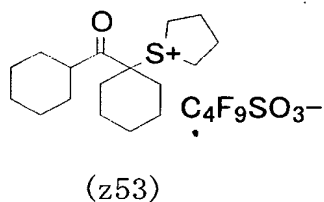
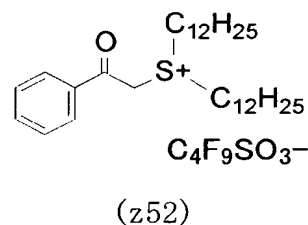
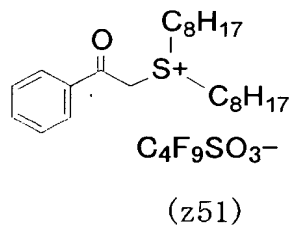
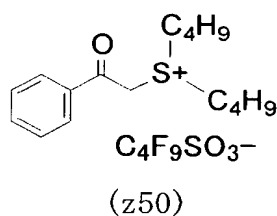
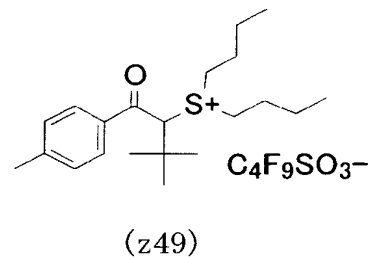
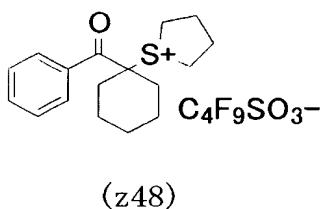
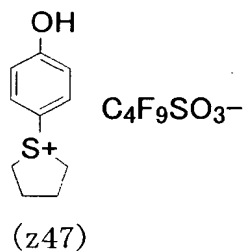
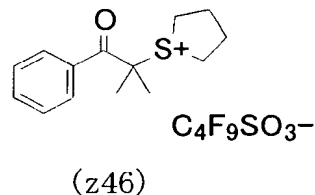
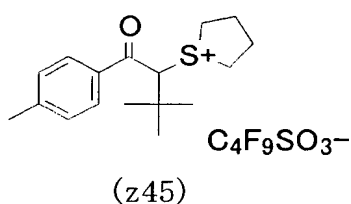
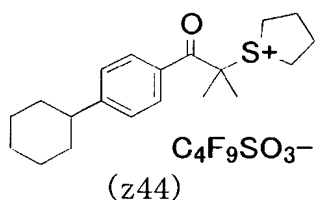
【0123】

【化 30】



【0124】

【化 3 1】



【0 1 2 5】

活性光線の照射により、酸を発生する化合物の添加量は、本発明の組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%であり、好ましくは0.5から10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。またこれらの化合物は単独で使用しても良く、複数を混合して使用しても良い。

【0 1 2 6】

【3】 (C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に (C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記 (C) 界面活性剤を含有することにより、250 nm 以下、特に 220 nm 以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの (C) 界面活性剤として、例えば特開昭 62-36663 号公報、特開昭 61-226746 号公報、特開昭 61-226745 号公報、特開昭 62-170950 号公報、特開昭 63-34540 号公報、特開平 7-230165 号公報、特開平 8-62834 号公報、特開平 9-54432 号公報、特開平 9-5988 号公報、特開 2002-277862 号公報、米国特許第 5405720 号明細書、同 5360692 号明細書、同 5529881 号明細書、同 5296330 号明細書、同 5436098 号明細書、同 5576143 号明細書、同 5294511 号明細書、同 5824451 号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップ EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラード FC430、431 (住友スリーエム(株)製)、メガファック F171、F173、F176、F189、R08 (大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106 (旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366 (トロイケミカル(株)製) 等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業(株)製) もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0127】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法 (テロマー法ともいわれる) もしくはオリゴメリゼーション法 (オリゴマー法ともいわれる) により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマ

ーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0128】

（C）界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0129】

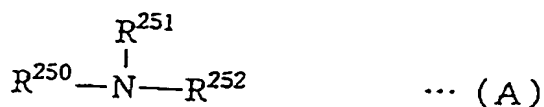
[4] (D) 塩基性化合物

本発明の組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(D) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

好ましい構造として、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を挙げることができる。

【0130】

【化32】



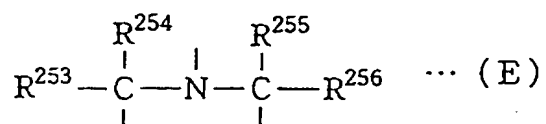
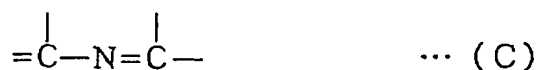
【0131】

ここで R²⁵⁰、R²⁵¹ 及び R²⁵² は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 アミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R²⁵⁰ と R²⁵¹ は互いに結合して環を形成してもよい。

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0132】

【化33】



【0133】

(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)。

【0134】

好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

【0135】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、

2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

【0136】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常0.001～10重量%、好ましくは0.01～5質量%である。

0.001質量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10質量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0137】

[5] 本発明の組成物に使用されるその他の成分

(E) 溶剤類

本発明のレジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0138】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合

溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0139】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0140】

（F）酸分解性溶解阻止化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、（F）酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物（以下、「（F）酸分解性溶解阻止化合物」ともいう）を含有することが好ましい。

特に、分子内にフッ素原子を有する化合物が好ましく、カルボキシル基あるいは水酸基の水素原子が酸分解基で置換された基をさらに有する化合物が好ましい。

。

本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は、3 0 0 0 以下であり、好ましくは 3 0 0 ~ 3 0 0 0、更に好ましくは 5 0 0 ~ 2 5 0 0 である。

【0 1 4 1】

(F) 酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは 3 ~ 5 0 重量%であり、より好ましくは 5 ~ 4 0 重量%である。

【0 1 4 2】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0 1 4 3】

本発明のポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらのアルカリ現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンの水溶液である。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0. 1 ~ 2 0 質量%である。

アルカリ現像液の pH は、通常 1 0. 0 ~ 1 5. 0 である。

【0 1 4 4】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0145】

合成例

化合物 I-1 の合成例

五酸化二リン 25 g をメタンスルホン酸 250 g に溶解させ、これにジフェニルスルホキシド 100 g、2, 6-キシレノール 66.5 g 加え、50℃で3時間反応させた。反応液を氷に注ぎ、得られた水溶液を酢酸エチルで2回洗浄した。水相にヨウ化アンモニウム 250 g を水に溶かして加えると粉体が析出した。粉体をろ取しこれを水、酢酸エチルで洗浄すると、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムヨージドが 123 g 得られた。

4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムヨージド 20 g をメタノール 500 ml に溶解させ、これに酸化銀 (I) 11.9 g を加えて室温で4時間攪拌した。反応液を 0.1 μ m のフィルターでろ過し、これにノナフロロブタンスルホン酸カリウム 16.3 g、濃塩酸 15 ml を加えた。この溶液を濃縮し、得られた粗生成物を酢酸エチル 500 ml に溶解させ、これを蒸留水で3回洗浄、酢酸エチル相を濃縮すると4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフロロブタンスルホネート (化合物 I-1) が 23 g 得られた。他の化合物についても同様の手法により合成を行った。

【0146】

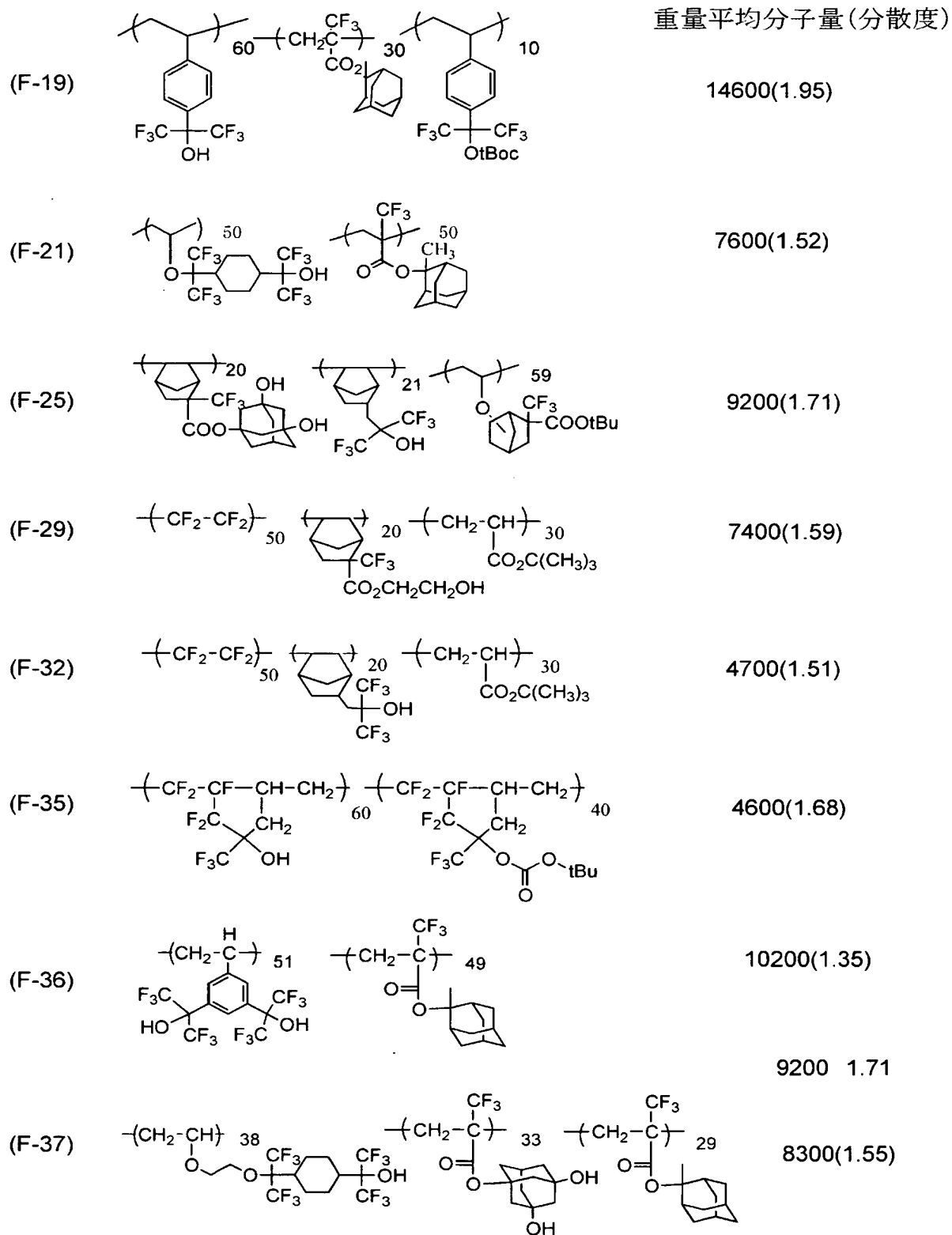
以下に、本発明で用いた樹脂の具体例を示す。

【0147】**【化34】**

(F-1)		重量平均分子量(分散度) 15200(1.45)
(F-2)		24000(1.75)
(F-3)		18200(1.85)
(F-5)		9500(1.58)
(F-11)		8700(1.95)
(F-12)		19500(1.65)
(F-15)		15000(1.55)
(F-18)		16000(1.54)

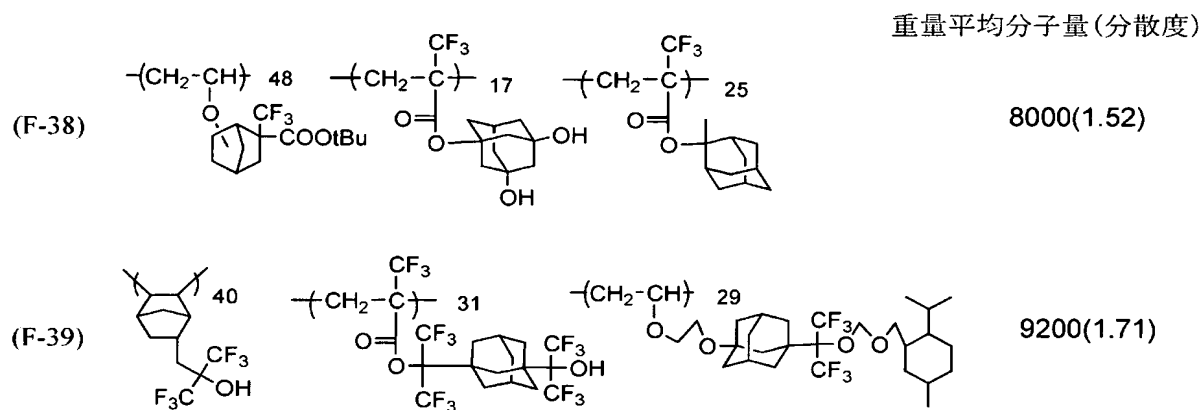
【0148】

【化35】



【0149】

【化 36】



【0150】

実施例 1 ~ 19 及び比較例 1

<レジスト調製>

下記表 1 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 12 質量%の溶液を調整し、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価した。

【0151】

【表 1】

	(A)成分 樹脂 10g	(B)成分 酸発生剤 (g)	併用酸発 生剤 (g)	塩基性化合 物(g)	界面 活性剤 0.003g	溶剤
実施例 1	(F-1)	I-1(0.4)		DIA(0.02)	W-1	A1=100
実施例 2	(F-2)	I-3(0.3)	Z1(0.1)	TPI(0.01)	W-1	A1=100
実施例 3	(F-3)	I-4(0.3)	z25(0.1)	TOA (0.01)	W-2	A1=100
実施例 4	(F-5)	I-10(0.35)	z36(0.3)	HEP(0.05)	W-2	A3/B1=80/20
実施例 5	(F-8)	I-16(0.3)	z31(0.3)	DBN(0.02)	W-3	A2/B1=90/10
実施例 6	(F-11)	I-29(0.5)	z42(0.1)	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1=90/10
実施例 7	(F-12)	I-35(0.4)	z40(0.1)	TPA(0.01)	W-4	A1/B1=50/50
実施例 8	(F-15)	I-52(0.3)	z38(0.2)	TPSA(0.1)	W-4	A1/B1=90/10
実施例 9	(F-18)	I-11(0.3)	z44(0.1)	TBAH (0.015)	W-4	A5/B2=90/10
実施例 10	(F-19)	I-9(0.3)	z50(0.1) z38(0.1)	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1=95/5
実施例 11	(F-21)	I-53(0.5)	z54(0.2)	HAP(0.01)	W-1	A1/B1=60/40
実施例 12	(F-25)	I-31(0.2)	z47(0.2)	DBN(0.015)	W-2	A1/A5=60/40
実施例 13	(F-29)	I-26(0.15)	z53(0.3)	DIA(0.005)	W-4	A1/B1=60/40
実施例 14	(F-32)	I-51(0.2)	z28(0.1)	TPI(0.04)	W-3	A1/A5=60/40
実施例 15	(F-35)	I-1(0.3)	z34(0.2)	TOA (0.01)	W-1	A1=100
実施例 16	(F-36)	I-8(0.3)	z43(0.3)	HEP(0.05)	W-2	A1/B1=60/40
実施例 17	(F-37)	I-7(0.2)	z1(0.2)	DBN(0.02)	W-4	A1/A5=60/40
実施例 18	(F-38)	I-13(0.3)	z6(0.1)	DCMA (0.03)	W-4	A1/A4=95/5
実施例 19	(F-39)	I-34(0.4)	z8(0.1)	DBN(0.05)	W-1	A1/B1=70/30
比較例 1	(F-1)	PAG-A(0.4)		DIA(0.02)	W-1	A1=100

PAG-A: トリフェニルスルホニウムノナフロロブタンスルホネート

【0152】

表 1 における略号は以下のとおりである。

DBN; 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン

TPI; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

TPSA; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP ; N-ヒドロキシエチルピペリジン

DIA ; 2, 6-ジイソプロピルアニリン

DCMA ; ジシクロヘキシルメチルアミン

TPA ; トリペンチルアミン

TOA ; トリー n-オクチルアミン

HAP ; ヒドロキシアンチピリン

TBAH ; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA ; トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

LCB ; リトコール酸 t-ブチル

【0153】

W-1 ; メガファック F176 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

W-2 ; メガファック R08 (大日本インキ (株) 製)

(フッ素及びシリコン系)

W-3 ; ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製)

(シリコン系)

W-4 ; トロイズル S-366 (トロイケミカル (株) 製)

【0154】

溶剤についての略号は以下のとおりである。尚、表 4～6 における複数使用の場合の比は重量比である。

A1 ; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A2 ; 2-ヘプタノン

A3 ; エチルエトキシプロピオネート

A4 ; γ-ブチロラクトン

A5 ; シクロヘキサノン

B1 ; プロピレングリコールメチルエーテル

B2 ; 乳酸エチル

【0155】

<レジスト評価>

感度評価

スピンコーターにより各ポジ型レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、120℃で90秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚0.15 μ mのレジスト膜を得た。

得られたレジスト膜に対し、157nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4500(リソテックジャパン社製)を用いて露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレートで加熱した。2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、純水でリンスし、サンプルウエハーを得た。これらについて大パターンが解像する露光量(感度)を求めた。

現像欠陥の評価法

レジスト組成物をスピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施した6インチのシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.15 μ mのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、露光せずに120℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたサンプルウエハーを、KLA2112機(KLAテンコール(株)製)により現像欠陥数を測定した(Threshold12、PixelSize=0.39)。

結果を表2に示す。

【0156】

【表 2】

	感度(mJ/cm ²)	現像欠陥(個)
実施例1	8	56
実施例2	5	42
実施例3	6	53
実施例4	5	65
実施例5	7	60
実施例6	4	38
実施例7	8	47
実施例8	8	75
実施例9	9	52
実施例10	5	71
実施例11	6	36
実施例12	7	44
実施例13	10	33
実施例14	8	49
実施例15	4	57
実施例16	5	36
実施例17	7	63
実施例18	9	55
実施例19	9	69
比較例1	8	4800

【0157】

表 2 より、実施例 1 ～ 39 のポジ型レジスト組成物は、撥水性のフッ素樹脂と合わせて用ても良好な感度を示し、かつ現像欠陥を生じにくいことが明らかである。

【0158】

【発明の効果】

本発明により、157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、良好な感度を示し、かつ現像欠陥を生じにくいポジ型レジスト組成物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1 6 0 n m以下、特に F 2 エキシマレーザー光（1 5 7 n m）の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には 1 5 7 n mの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ良好な感度を示し、かつ現像欠陥を生じにくいポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 （A）ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大させる基を有するフッ素原子含有樹脂及び（B）カチオン部に水酸基を有し、活性光線又は放射線の照射により酸を発生するスルホニウム塩化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 2 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社